ÜBER DIE XANTHOGENSÄURE UND DIE KINETIK IHRES ZERFALLES.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 28. FEBRUAR 1913

VON

ALEXANDER KIRSCH

AUS

ERFURT.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

WÜRZBURG

BUCHDRUCKEREI FRANZ STAUDENRAUS

1913

Referent:

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Eduard Buchner.

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines lieben Vaters

gewidmet!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung und unter der Leitung des Privatdozenten für physikalische Chemie, Herrn Dr. v. Halban in der Zeit vom Wintersemester 1910/11 bis Wintersemester 1911/12 ausgeführt.

Es ist mir eine aufrichtige Pflicht, meinem verehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für seine Anregungen und Unterstützungen und das mir stets bewiesene Wohlwollen abzustatten.

Inhalts-Verzeichnis.

I. Experimenteller Teil. Seite

Einleitung 1
Titrationsmethoden 4
Darstellung der Xanthogensäure nach der seither bekannten Methode 7
Einleitende Versuche in den verschiedenen Lösungsmitteln . . 7
Darstellung reiner und haltbarer Xanthogensäure 11

Exakte kinetische Versuche:

In Benzol 15
In Benzol-Alkoholmischungen 19
In Chloroform 28
In Chloroform mit Zusätzen 30
In Schwefelkohlenstoff 31
In Ligroin 32
In Nitrobenzol 32
In Äther 35
In Äther mit Zusätzen 36
In Aceton 40
In Alkohol 41
Autokatalyse 42
Vorlesungsversuche 45
Molekulargewichtsbestimmungen 47

II. Theoretischer Teil.

Darstellung der reinen Xanthogensäure 49
Ordnung der Reaktion 51
Wirkung von Zusätzen zu reinen Lösungsmitteln 54
Autokatalyse 59
Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur 65
Reaktionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel 69
a) Die Walden-Wislicenussche Regel
b) Die van't Hoffsche Zerlegung
Temperaturabhängigkeit und Lösungsmittel 78
Das Molekulargewicht der Xanthogensäure 79
Zusammenfassung 80

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549803_0095

Experimenteller Teil.

Einleitung.

Im Jahre 1816 stellte Zeise[1]) zum ersten Male Xanthogensäure her, indem er zu einer wässrigen Lösung von xanthogensaurem Kali eine äquivalente Menge verdünnte Schwefelsäure unter Eiskühlung hinzufügte. Er beschreibt die Xanthogensäure als ein schweres, gelbes, in Wasser unlösliches, stechend riechendes Öl. Couerbe[2]) erhielt es auf gleiche Weise ungefähr 20 Jahre später und beobachtete die gleichen Eigenschaften wie Zeise. Beide stimmen auch in folgenden Angaben überein: Lässt man das feuchte oder das schnell mit Chlorkalcium getrocknete Öl kurze Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so erwärmt es sich allmählich, bis es schliesslich heftig aufkocht. Es hinterbleibt ein Gemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff, in dem keine Xanthogensäure mehr nachzuweisen ist.

Beide Autoren erteilen der Säure auf Grund dieses Befundes sowohl, als auch auf mehrere Analysen von Schwermetallsalzen der Xanthogensäure gestützt, die bekannte Formel $C_3H_6S_2O$, sodass der oben erwähnte Zerfallsprozess dargestellt wird durch das Formelbild

$$C_3H_6S_2O = C_2H_5OH + CS_2.$$

Die Konstitutionsformel der Xanthogensäure ermittelten Hlasiwetz[3]) und Salomon[4]), die nachwiesen, dass sie der Monoäthylester der Dithiokohlensäure ist.

---

[1]) W. Zeise, Pogg. Ann. **32**, 305 (1834); **35**, 487 (1835).
[2]) P. Couerbe, Ann. de chim. et de phys. **61**, 251 (1836).
[3]) W. Hlasiwetz, Journ. f. prakt. Chemie [2] **8**, 120 (1873).
[4]) F. Salomon, Ann. **122**, 87 (1863).

Ausser dieser Äthylxanthogensäure, welche später nur noch Erdmann[1]) studierte, und von der er seltsamerweise angibt, dass sie farblos sei, sind noch verschiedene andere Xanthogensäuren in Form ihrer Alkalisalze dargestellt worden. Das propylxanthogensaure Kalium wurde zuerst von Scala[2]), das amylxanthogensaure Kalium zuerst von Balard[3]) und Erdmann[4]), das bornyl- und menthylxanthogensaure Kalium zuerst von Tschugaeff[5]) hergestellt.

Ich versuchte die freien Bornyl- und Menthylxanthogensäuren durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu den wässrigen Lösungen ihrer Alkalisalze zu isolieren. Es fielen schwere, gelbe bis gelbrote Öle aus, die unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerfielen. Eine feste Xanthogensäure war leider nicht zu erhalten. Aus verschiedenen Gründen, die ich später im theoretischen Teile noch näher erörtern werde, wäre es besonders interessant gewesen, den Zerfall von festen Körpern in Lösungen zu studieren. Da aber, wie gesagt diese beiden letztgenannten Säuren, von denen ich hoffte, dass sie fest sein würden, als Öle ausfielen, musste ich darauf verzichten, Untersuchungen mit festen Xanthogensäuren anzustellen. Auch scheinen bei der Bornyl- und Menthylxanthogensäure kompliziertere Zerfallserscheinungen vorzuliegen, die eine kinetische Untersuchung des Zerfalls nicht ratsam erscheinen liessen.

Ich ging daher zunächst daran, den einfacheren Zerfall der Äthylxanthogensäure zu studieren. Wenn auch, wie gesagt, von vornherein klar war, dass verschiedene theoretische Fragen nicht entschieden werden konnten, so schien der Zerfall doch in anderer Beziehung genug des Interessanten zu bieten. Auffallend ist vor allem das von Zeise beschriebene Verhalten der trocknen Xanthogen-

---

[1]) E. Erdmann, Liebigs Ann. **51**, 318 (1845).
[2]) G. Scala, Gaz. chimi. **17**, 79 (1887).
[3]) W. Balard, Liebigs Ann. **52**, **313** (1845).
[4]) E. Erdmann, Liebigs Ann. **52**, 318 (1845).
[5]) L. Tschugaeff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 3332 (1899).

säure. Während kurzer Zeit bleibt sie scheinbar unverändert, erwärmt sich dann langsam bis sie schliesslich explosionsartig aufwallt. Diese Inkubationszeit, wie ich die Zeit, während welcher scheinbar kein Zerfall stattfindet, nennen möchte, erregte den Verdacht, dass hier komplizierte kinetische Vorgänge stattfinden, deren Aufklärung unter Umständen ganz neue Ergebnisse erwarten liess. Da der Zerfall der Äthylxanthogensäure auch in rein chemischer Beziehung sehr einfach vor sich geht, und, wie Zeise zeigte, beim Zerfall keine Nebenprodukte entstehen, schienen in dieser Hinsicht keine Schwierigkeiten vorzuliegen.

Seit ungefähr 10 Jahren ist es eine der Hauptaufgaben der chemischen Kinetik, den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lösungsmittel zu studieren. Der Zerfall der Xanthogensäure konnte natürlich in dieser Beziehung dann in Betracht kommen, wenn sie in organischen Lösungsmitteln löslich ist.[1]) Durch einige Handversuche schon konnte ich mich überzeugen, dass die Säure sich in allen bekannten organischen Lösungsmitteln löste. Der Zerfall ist ausserdem stark exotherm. Da, wie ich später ausführlich erörtern werde, gerade derartige Reaktionen besonderes Interesse bieten, ging ich nun daran, den Zerfall nach den verschiedensten Richtungen zu studieren.

Titrationsmethoden.

Zu der quantitativen Bestimmung der Xanthogensäure schienen die Titrationsmethoden von Rupp[2]) und Kraus und die von Oddo[3]) geeignet. Letzterer versetzt eine wässrige Lösung von xanthogensaurem Kali mit etwas Diphenylcarbazid und titriert mit Kupfersulfat, bis ein Umschlag von gelb in ziegelrot eintritt. Die Methode gibt,

[1]) In einem Vortrage von A. Hantzsch, Z. f. Elektrochemie **18**, 475 (1912), der nach Abschluss meiner Untersuchungen erschien, findet sich eine kurze Bemerkung, wonach dieser Autor bei Absorptionsmessungen beobachtet hat, dass Xanthogensäure in Hexanlösung ziemlich gut haltbar ist, aber in Alkohol äusserst rasch Schwefelkohlenstoff liefert.

[2]) P. Rupp und L. Kraus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 4157 (1903).

[3]) B. Oddo, Gazz. chim. ital. **33**, II. 933 (1903).

wie ich feststellte, nur bei höheren Konzentrationen brauchbare Resultate. Versucht man zum Beispiel mit $^1/_{50}$ n Kupfersulfat zu titrieren, so ist kein scharfer Umschlag mehr zu erhalten. Da ausserdem die Titration in genau neutraler Lösung erfolgen musste, sah ich von dieser Methode ab. Der zweiten, von Rupp und Kraus zuerst angewandten und beschriebenen Methode, liegt die Reaktion zu Grunde:

$$2\ CS\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown SK\end{matrix} + 2\ J = 2\ KJ + \begin{matrix}C_2H_5.O.CS.S\\ \\ C_2H_5.O.CS.S\end{matrix}$$

Titriert man xanthogensaures Kalium in Gegenwart von Natriumbikarbonat bei Gegenwart von Stärke mit $^1/_{20}$ n Jodlösung, so bekommt man durchaus exakte Werte. Als Beispiel sei ein Versuch von Rupp und Kraus angeführt:

Verwendet wurden: 0,0836 g Kaliumxanthogenat.

Verbraucht wurden: 5,2 ccm $^1/_{10}$ n Jod entsprechend 0,0833 g Kaliumxanthogenat.

Sehr wichtig ist, dass die entstehende Blaufärbung zu Anfang schnell wieder verschwindet. Richtige Werte ergeben sich nach Rupp und Kraus nur dann, wenn die Blaufärbung mindestens 10 Sekunden bestehen bleibt. Die Schwierigkeit, die sich hieraus für die Titration ergibt, überwindet man bald nach einiger Übung. Unangenehmer ist die Tatsache, dass man aus oben genanntem Grunde nicht zurücktitrieren kann. Deshalb muss man die Jodlösung sehr vorsichtig hineinfliessen lassen. Später machte mir dieser Umstand ziemliche Schwierigkeit, da eine einzige Übertitration unter Umständen oft eine ganze Reihe von Versuchen verdarb. Ich habe nun die Titrationsmethode nach den verschiedensten Richtungen hin nachgeprüft und erweitert. Die Lösungen von Kaliumxanthogenat in Wasser trüben sich bald; beim leichtesten Erwärmen verschwindet jedoch diese Trübung, die übrigens beim Einleiten von CO_2 bald wieder auftritt. Ob die Trübung auf der Kohlensäurehaltigkeit des Wassers beruht, bleibe dahingestellt. Die Brauchbarkeit der Methode wurde nun weiter geprüft und zwar:

1. die Abhängigkeit von der Verdünnung;
2. die Abhängigkeit von Zusätzen, die mit Wasser mischbar sind;
3. die Abhängigkeit von organischen Zusätzen, welche Jod lösen;
4. die Abhängigkeit von der Temperatur.

Abhängigkeit von der Verdünnung.

Es wurde mit einer $^1/_{20}$ n Jodlösung titriert. Als Indikator diente lösliche Stärke (Merk). 7,18 g Kaliumxanthogenat waren in 1000 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde einmal in der genannten Verdünnung titriert, dann wurden entsprechende Mengen der Lösung einmal auf das Fünffache und dann auf das Zehnfache verdünnt. Wie bei Rupp und Kraus angegeben ist, muss Natriumkarbonat zugesetzt werden.

ccm Kaliumxanthogenat		ccm $^1/_{10}$ n Bikarbonat		ccm $^1/_{10}$ n Jod
2	+	5	=	8,95
2		5	=	8,90
2		5	=	8,95
$10\,^1/_{50}$ n		5	=	8,98
$10\,^1/_{50}$ n		5	=	8,95
$10\,^1/_{50}$ n		5	=	8,95
$100\,^1/_{100}$ n		5	=	8,90
$100\,^1/_{100}$ n		5	=	8,95
$100\,^1/_{100}$ n		5	=	8,90.

Diese Werte sind also von der Verdünnung der Kaliumxanthogenatlösung unabhängig.

Da es unter Umständen für die Versuche von grosser Bedeutung war, zu wissen, ob auch die Methode für Titrationen mit sehr verdünnter Jodlösung brauchbar ist, stellte ich in dieser Hinsicht einige Versuche an.

Es wurde eine ungefähr $^1/_{10}$ n Kaliumxanthogenatlösung einmal mit $^1/_{10}$ n und einmal mit einer $^1/_{2000}$ n-Jodlösung titriert.

ccm Kaliumxanthogenat		ccm Bikarbonat		ccm Jod
2	+	5	=	$10{,}55\,^1/_{200}$ n
50	+	5	=	$13{,}15\,^1/_{10}$ n
[resp. 2	+	5	würden entspr.	$10{,}50\,^1/_{200}$ n]

Also ist die Methode von der Verdünnung der Jodlösung unabhängig.

Zusätze, welche mit Wasser vermischbar sind.

Es wurde die Lösung, die bei dem auf Seite 5 beschriebenen Versuch benutzt wurde, verwendet.

ccm Kaliumxanthogenat		ccm Bikarbonat	ccm $^1/_{10}$ n Jod
10	+	10	8,95
10	+	20	8,95
10	+	100	8,90
10	+	10 + 10 ccm H_2O	8,90
10	+	10 + 10 ccm C_2H_5OH	9,00

Die Methode ist von der Menge des Bikarbonatzusatzes und vom Alkoholzusatz unabhängig.

Mit Wasser nicht mischbare Zusätze, welche Jod lösen.

Eine Lösung von Kaliumxanthogenat beliebigen Titers wurde mit Toluol titriert, und zwar sowohl in Gegenwart von Stärke als auch ohne Stärkezusatz. Bei den letzten beiden Titrationen der Tabelle war die wässrige Xanthogenatlösung im Scheidetrichter vom Toluol getrennt worden:

ccm Kaliumxanthogenat	ccm Bikarbonat		ccm $^1/_{50}$ n Jod
20 (ohne Zusatz)	10 (Stärke)	=	9,45
20 (ohne Zusatz)	10 (Stärke)	=	9,50
20 (Toluol)	10 (ohne Stärke)	=	9,80
20 (Toluol)	10 (ohne Stärke)	=	9,85
20 (Toluol ausgesch.)	10 (Stärke)	=	9,45
20 (Toluol ausgesch.)	10 (Stärke)	=	9,50

Man kann also in Gegenwart von Toluol weder mit, noch ohne Stärke titrieren, sondern man muss die toluolische Lösung der Xanthogensäure mit dem wässrigen Bikarbonat ausschütteln.

Abhängigkeit von der Temperatur.

Eine verdünnte Lösung beliebigen Titers wurde einmal sofort, dann, nachdem sie 10 Minuten auf 70° erhitzt war, titriert; die dritte Titration erfolgte nachdem die Lösung 30 Minuten bei dieser Temperatur aufgehoben worden war.

Der Titer war bei 0′ 8,70 ccm $^1/_{20}$ n Jod
10′ 8,70 „ „ „ „
30′ 8,65 „ „ „ „

(Die Lösungen müssen stark mit Wasser verdünnt werden, wenn keine Titeränderung eintreten soll.)

Darstellung der Xanthogensäure.

Zu den kinetischen Versuchen musste ich die Xanthogensäure trocken und rein herstellen. Ich bereitete mir die rohe Säure nach Zeises Vorschrift. Nachdem sich jedoch das Öl abgesetzt hatte, wurde es solange mit Eiswasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Bariumchlorid keine Trübung mehr gab. Das überstehende Waschwasser wurde sorgfältig abpipettiert und die Säure über Chlorkalzium geschüttelt. Sie ist anfangs hellgelb und wird nach einigem Stehen etwas dunkler. Ich versuchte das Öl dadurch haltbar zu machen, dass ich es im verschlossenen Reagensglas über Chlorkalzium in einer Chlorkalziumeismischung im Dewargefäss bei 20°—30° aufbewahrte. Nach einer Stunde war es schon vollkommen zersetzt. Ich nahm an, dass das Öl noch feucht war, und schob diesem Umstand den schnellen Zerfall zu. Es musste offenbar noch schneller und sorgfältiger getrocknet werden. Um nun das Chlorkalzium in fortwährende Berührung mit der Xanthogensäure zu bringen, leitete ich in ein Reagensglas, in dem sich Xanthogensäure und Chlorkalzium befanden, tief gekühlten, sorgfältig getrockneten Wasserstoff ein. Das Reagensglas war mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen verschlossen und befand sich in Chlorkalzium-Eismischung. Durch die eine Bohrung führte ein Glasrohr, durch die andere ein Chlorkalziumrohr. Der Wasserstoffstrom wirbelte das Chlorkalzium heftig umher, so dass es stets überall in der Xanthogensäure verteilt war. So schien vorerst die Xanthogensäure mehrere Stunden haltbar zu sein, und ich begann mit dieser Xanthogensäure meine einleitenden Versuche.

Einleitende Versuche in den verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: Die verwendeten Kolben resp. Röhrchen wurden sorgfältig

mit Bichromat-Schwefelsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser gewaschen, ausgedämpft und getrocknet. Die Xanthogensäure wurde dann in das Lösungsmittel gebracht, und die gut verschlossenen Kolben resp. die zugeschmolzenen Röhrchen in den Thermostaten gehängt. Zur Konstanthaltung der Temperatur dienten Ostwald'sche Regulatoren. Die Thermometer waren mit dem Normalthermometer verglichen. Die angegebenen Temperaturen sind auf $^1/_{10}$ Grad genau. Die Zeiten wurden, wenn nötig, mit der Stoppuhr gemessen. Zu den angegebenen Zeiten wurden die Röhrchen herausgenommen, die Spitze abgesprengt und der Inhalt in eine doppelt äquivalente Menge wässriger 0,1 n Bikarbonatlösung, die sich in einem Schütteltrichter befand, gegossen. Aus den Kölbchen wurde natürlich abpipettiert. Sodann wurde noch dreimal mit bikarbonathaltigem Wasser ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung wurde dann titriert. Die Zeiten wurden in dem Moment notiert, in dem die Lösung in das Bikarbonat einzufliessen begann. Zu einigen Versuchen, die später besprochen werden, wurden bei 5^0 und 0^0 als Thermostaten grosse Dewargefässe benutzt, die mit festem Benzol resp. Eis gefüllt waren. In diesen liess sich die Temperatur, wenn man für die nötige Erneuerung des Eises, resp. Benzols sorgte, tagelang konstant erhalten.

Es war anzunehmen, dass der Zerfall der Xanthogensäure erster Ordnung sein würde, d. h. dass die Zerfallungsgeschwindigkeit durch folgende Formel wiedergegeben wird:

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x)$$

oder integriert

$$k = \frac{1}{t} \ln A - \ln (A-x);$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}.$$

Im folgenden ist der Modul fortgelassen und

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x} \text{ gesetzt.}$$

Die Konstante k kann man nach zweierlei Weise berechnen. Entweder rechnet man stets von der Anfangskonzentration aus, und erhält so Konstante, die ich im folgenden mit k bezeichnen werde, oder man rechnet stets von Titration zu Titration, und erhält so die sogenannten Intervallkonstanten, welche ich mit k^1 bezeichnen werde. Diese sind natürlich mit grossen Schwankungen behaftet.

Es wurden zunächst Versuche in ungereinigten Lösungsmitteln angestellt.

Tabelle 1.

Chloroform

Xanthogensäure 0,062 n

je 10 ccm 25°

t	ccm	k^1
0′	12,50	—
20′	8,87	0,0075
41′	5,70	0,0096
60,5′	3,65	0,0097

Tabelle 2.

Chloroform

Xanthogensäure 0,069 n

je 10 ccm 75°

t	ccm	k
0′	13,80	—
64′	12,65	0,00054
(126′)	(9,25)	—
186′	6,70	0,00233

Tabelle 3.

Chloroform

Xanthogensäure 0,067 n

je 10 ccm 35°

t	ccm	k
0′	13,4	—
495′	10,0	0,000250
	Mittel	0,000250

Tabelle 4.

Benzol

Xanthogensäure 0,092 n

je 25 ccm 25°

t	ccm	k^1
0′	9,2	—
3246′	6,4	0,000049
4708′	3,75	0,00015

Merkwürdigerweise steigen die Konstanten in Tabelle 1, 3 und 4. Da die Versuche, wie Tabelle 4 ergibt, in Benzol bei 25° ausserordentlich lange dauerten, stellte ich nun Versuche bei höheren Temperaturen an, und zwar benutzte ich jetzt thiophenfreies Benzol, das über Natrium gekocht und dann destilliert war. Siedepunkt 78,9°, Barometerstand 743 mm (red).

Tabelle 5.

Benzol

Xanthogensäure 0,042 n

je 10 ccm 45°

t	ccm	k
0′	8,45	—
757′	5,20	0,000299
	Mittel	0,000299

Tabelle 6.

Benzol

Xanthogensäure 0,24 n

je 2 ccm 55°

t	ccm	k^1
0′	11,25	—
51′	9,95	0,000105
117′	3,28	0,00071
141′	0,9	0,00234

Die erhaltenen Werte erscheinen ganz unverständlich. So ergibt sich z. B. aus Tabelle 5 und Tabelle 6 ein gebrochener Temperatur-Koefficient. Es wurden nun Parallelversuche bei 55° mit verschiedener Anfangskonzentration angestellt.

Tabelle 7.

Benzol

Xanthogensäure 0,045 n

je 10 ccm 55°

t	ccm	k^1
0′	9,10	—
12,1′	7,45	0,0071
21,5′	6,30	0,0078

Tabelle 8.

Benzol

Xanthogensäure 0,09 n

je 5 ccm 55°

t	ccm	k^1
0′	9,19	—
120′	8,5	0,000283
191′	(8,35)	—
308′	7,45	0,000789
393′	6,75	0,000505

Tabelle 9.

Benzol

Xanthogensäure 0,18 n

je 5 ccm 55°

t	ccm	k
0′	18,21	—
20′	14,10	0,0053
40′	5,20	0,02116

Tabelle 10.

Benzol

Xanthogensäure 0,08 n

je 10 ccm 55°

t	ccm	k
0′	17,56	—
10′	15,20	0,0043
40′	10,60	0,0078

Aus diesen nicht vergleichbaren Werten ergibt sich wenigstens das eine positive Resultat, dass die Geschwindigkeit von der Anfangskonzentration abhängig ist. Ausserdem steigen die Konstanten wieder innerhalb des Versuchs. Der Zerfall scheint also nicht monomolekular zu sein; das ist allerdings an sich schon nicht wahrscheinlich. Wenn man nun auch einige gezwungene Annahmen hätte machen können, um das Ansteigen der Konstanten zu erklären, so

gab es überhaupt keine Erklärung dafür, dass die Werte in Lösungen von gleicher Anfangskonzentration bei verschiedenen Versuchen nicht übereinstimmten. Diese Widersprüche mussten erst aufgeklärt werden. Von der Lösung der Frage hing es dann ab, ob der Zerfall überhaupt weiterhin studiert werden konnte. Einigermassen vergleichbarer und weniger widerspruchsvoll waren die Versuche in Aceton. In diesen Lösungsmitteln findet kein Ansteigen der Konstanten statt.

Tabelle 11.

Aceton

Xanthogensäure 0,07 n

je 5 ccm 0°

t	ccm	k
0′	7,00	—
2′	6,80	0,0063
8,5′	6,60	0,0064
16′	5,45	0,0067
38′	3,90	0,0068

Darstellung und Haltbarmachung der reinen Xanthogensäure.

Aus all den negativen Ergebnissen ging also hervor, dass es auf diesem Wege unmöglich war, irgend welchen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu bekommen. Einen Fingerzeig, wie eventuell diese Schwierigkeiten zu überwinden wären, gab die Tatsache, dass die Konstanten in Benzol steigenden Gang zeigten. Das deutete auf Beschleunigung durch Zerfallprodukte hin. Ich stellte deshalb folgenden Versuch an.

Zu 20 ccm Benzol werden 5 ccm Alkohol gegeben.

Tabelle 12.

25 ccm Benzol u. 5 ccm Alkohol

Xanthogensäure 0,05 n

je 3 ccm

t	ccm	k^1
0′	3,35	—
12′	2,45	0,0113
23′	1,71	0,0142
37′	1,20	0,0109
	Mittel	0,0120

Der Alkoholzusatz beschleunigte also die Reaktion ausserordentlich, andererseits zeigt sich, dass die Konstanten innerhalb des Versuchs nicht mehr ansteigen. Wenn aber der Alkohol einen solch enormen Einfluss hat, dann war vielleicht die Unreproduzierbarkeit der Werte auf diesen zurückzuführen. Wechselnde Mengen Alkohol, die in der Säure vorhanden waren, veranlassten dann die grossen Abweichungen der einzelnen Versuche von einander. Während des Versuches selbst aber bewirkt offenbar der entstehende Alkohol das Ansteigen der Konstanten. Nur wenn es mir möglich war, den während der Herstellung der Xanthogensäure entstehenden Alkohol vollkommen zu entfernen, konnte ich also hoffen, den interessanten Fall weiter aufklären zu können. In dieser Absicht versuchte ich nun einmal, die Xanthogensäure mit Phosphorpentoxyd zu trocknen und darüber aufzubewahren. Wenn die Säure durch das Pentoxyd nicht zerstört wird, andererseits der entstehende, respektive schon vorhandene Alkohol schnell und vollkommen vom Pentoxyd aufgenommen wird, dann muss die Xanthogensäure rein und zu kinetischen Versuchen verwendbar sein. Schon die ersten Versuche, die ich mit derartig hergestellter Xanthogensäure anstellte, waren von Erfolg gekrönt. Ich beschreibe zunächst die Herstellung und Aufbewahrung der reinen Säure.

Die nach Zeise hergestellte Säure, die ebenso gewaschen und getrocknet war, wie es bei dem Verfahren auf Seite 7 beschrieben ist, wurde mit Phosphorpentoxyd zusammen in den auf Seite 7 beschriebenen Rührapparat gebracht (Reagensglas mit Wasserstoffrührung bei — 20°). Es zeigte sich, dass nach längerer Zeit die Xanthogensäure noch vollkommen unzersetzt war. Im Laufe der Untersuchung fand sich, dass es nicht nötig ist, die Säure bei dieser Temperatur aufzubewahren. Nach verschiedenen Abänderungen war schliesslich folgende Aufbewahrungs- und Trocknungsmethode die einfachste und beste:

Die Xanthogensäure, immer nach der Zeiseschen Methode hergestellt und getrocknet, wurde in einem Apparat, wie ihn Figur 1 zeigt, mit Phosphorpentoxyd zusammengebracht.

Der Apparat besteht aus einem dickwandigen Reagensglas, welches mit einem seitlichen Ansatzrohr versehen ist, das zur Entnahme der Xanthogensäure dient. Das Ansatzrohr kann mit einem Gummistopfen verschlossen werden. Im Reagensglas selbst sitzt ein einfach durchbohrter Gummistopfen, durch den ein mittelst Quecksilber gedichteter Rührer führt. Der Rührer wird durch einen Elektromotor oder eine Wasserturbine in Bewegung gesetzt. Es empfiehlt sich ziemlich schnell zu rühren, so dass das Phosphorpentoxyd heftig umhergewirbelt wird. Wenn man nicht hierfür sorgt, kann es leicht vorkommen, dass die Xanthogensäure explosionsartig zerfällt. Hat man jedoch das Phosphorpentoxyd ein oder zwei Stunden energisch mit der Xanthogensäure durcheinander gerührt, dann ist es in der Xanthogensäure so fein verteilt, dass man das Rühren ruhig unterlassen kann. Die auf diese Weise behandelte und präparierte Xanthogensäure kann man ohne Rührung einen Tag, sofern für dauernde Rührung gesorgt wird, sogar unbegrenzt lange haltbar machen. Um zu demonstrieren, wie auf diese Weise das so zersetzliche Öl ausserordentlich gut haltbar gemacht werden kann, habe ich einmal das Reagensglas mit Xanthogensäure in einen Thermostaten von 50° gebracht. Es wurde sehr lebhaft gerührt. Die Xanthogensäure war nach zwei Stunden noch nicht merklich zersetzt. Ich habe dann ausserdem, um mich über den Zerfall dieser so behandelten Xanthogensäure zu orientieren, folgenden Versuch angestellt:

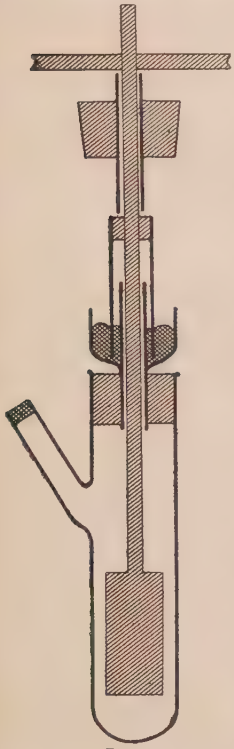


Fig. 1.

Durch das seitliche Ansatzrohr wurde zu den unten angegebenen Zeiten eine gewisse Menge herauspipettiert, in Benzol gegossen und dann gewogen. Die benzolische

Lösung wurde dann mit Benzol auf 25 ccm aufgefüllt und die Xanthogensäure wie vorn beschrieben mit $^1/_{50}$ n Jod titriert. Grosse Genauigkeit kann man von diesem Versuch natürlich nicht erwarten, da in der Xanthogensäure wechselnde Mengen Phosphorpentoxyd suspendiert sind, welche als Xanthogensäure mitgewogen werden.

0'	2,246 g	Säure	verbr.	61,60	ccm	$^1/_{50}$ n Jod	= 81,7 %	reine	Säure
45'	2,351 g	„	„	60,70	„	„	= 77,5 %	„	„
1095'	2,357 g	„	„	59,68	„	„	= 77,5 %	„	„
1485'	2,350 g	„	„	59,72	„	„	= 77,6 %	„	„

Die Xanthogensäure hat sich also während der angegebenen Zeit überhaupt nicht verändert. Ich habe sogar Xanthogensäure, in der das Pentoxyd fein verteilt war, bei feuchtem Wetter einige Tage lang ohne Rührung unverschlossen im Freien stehen lassen, und konnte dann konstatieren, dass kein nennenswerter Zerfall eingetreten war.

Darüber, wie und als was der Alkohol vom Pentoxyd eigentlich gebunden wird, lässt sich schwer etwas sagen. In der von Pentoxyd abfiltrierten Xanthogensäure waren, wie eine Analyse ergab 91 % Xanthogensäure und 1 % Phosphor enthalten. Das Übrige ist natürlich Schwefelkohlenstoff, der während des Waschens der Xanthogensäure mit Eiswasser durch den Zerfall der Säure selbst entstanden ist.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure liess ich Xanthogensäure in Benzol einfliessen, filtrierte dieses Benzol noch dreimal, wusch jedesmal mit Benzol nach und dampfte dann die Lösung, in der sicher kein Pentoxyd mehr suspendiert war, auf dem Dampfbade ein. Es hinterblieb eine geringe Menge eines gelben, übelriechenden Oeles, das mit Alkohol aufgenommen und im Bombenrohr mit konzentrierter Salzsäure 24 Stunden lang auf 170° erhitzt wurde.

Analyse:

Verwendet wurde 2,46 g Xanthogensäure.

Gefunden wurde 0,107 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,3 g oder 1,2 % Phosphor.

Verwendet wurde 1,1751 g Xanthogensäure in 35 ccm Benzol.

3 ccm verbrauchten 45,05 ccm $^1/_{50}$ n Jod (f = 0,2209), entsprechend 1,0665 g Xanthogensäure = 91 % reine Säure.

Zu Lösungsmitteln, welche mit Pentoxyd nicht reagieren, wurde die trübe Xanthogensäure gegossen, und sodann von dem Phosphorpentoxyd abfiltriert. Zu Versuchen in Lösungsmitteln, wie in Alkohol, Aceton und Äther, die sich ja bekanntlich mit Phosphorpentoxyd verbinden, wurde die Xanthogensäure vorher filtriert. Wenn man rasch arbeitet, ist kein Zerfall während des Filtrierens zu befürchten.

Dass das Pentoxyd nicht als Triäthylester der Phosphorsäure vorhanden ist, beweist folgender Handversuch. Verrührt man 5 g Pentoxyd mit wenig Orthophosphorsäureäthylester und bringt dann trockene, alkoholfreie Xanthogensäure dazu, so kocht das Öl sofort heftig auf. Der Ester beschleunigt also den Zerfall der Xanthogensäure ausserordentlich und kann daher in der Xanthogensäure offenbar nicht zugegen sein.

Ich habe unter anderem versucht, den Schmelzpunkt der reinen Xanthogensäure zu bestimmen. Er liegt bei —53°. Natürlich kann dieser Wert um einige Grade falsch sein, da ja, wie schon erwähnt wurde, in der Säure stets Schwefelkohlenstoff gelöst ist.

Versuche in Benzol.

Mit dieser Xanthogensäure konnte ich also daran gehen, die verwickelten Verhältnisse, die sich ergeben hatten, aufzuklären. Ich verfolgte den Zerfall der Xanthogensäure bei 80°. Aus Gründen, die später erörtert werden, wurde der Zerfall in Lösungen untersucht, die an Xanthogensäure ungefähr $^1/_{10}$ n, $^1/_{20}$ n, $^1/_{50}$ n, $^1/_{100}$ n, waren.

Die Röhrchen mussten, wie missglückte Versuche lehrten, ausserordentlich sorgfältig getrocknet sein, da schon ganz geringe Spuren von Wasser ein starkes Schwanken der Konstanten hervorrufen. Sie wurden daher zunächst, nachdem sie mit Chromschwefelsäure gereinigt und mit destilliertem Wasser gewaschen waren, ausgedämpft. Dann

wurde Luft durchgesaugt, und die Röhrchen zwei Tage lang auf 120° erhitzt. Vor dem Einfüllen des zu untersuchenden Lösungsmittels wurde nochmals mit dem Bunsenbrenner erhitzt und nochmals Luft durchgesaugt.

Es wurde stets mit $^1/_{50}$ Jodlösung titriert.

Tabelle 13.

Benzol

Xanthogensäure 0,1 n

je 5 ccm 80°

t	ccm	k^1
0′	23,2	—
104′	20,1	0,00062
0′	23,3	—
77′	21,07	0,00062
0′	18,10	—
50′	16,75	0,00067
70′	16,28	0,00061
0′	18,02	—
50′	16,72	0,00065
70′	16,25	0,00060
	Mittel	0,00064

Tabelle 14.

Benzol

Xanthogensäure 0,05 n

je 10 ccm 80°

t	ccm	k
0′	21,64	—
80′	20,07	0,000421
0′	21,64	—
80′	20,12	0,000403
0′	21,00	—
70′	19,70	0,000396
100′	19,15	0,000400
0′	21,00	—
70′	19,63	0,000417
103′	19,10	0,000390
	Mittel	0,000405

Tabelle 15.

Benzol

Xanthogensäure 0,02 n

je 2 ccm 80°

t	ccm	k^1
0′	20,18	—
32′	18,70	0,00103
45′	17,25	(0,0027)
0′	20,32	—
32′	18,50	0,00127
45′	17,35	(0,00211)
	Mittel	0,00115

Tabelle 16.

Benzol

Xanthogensäure 0,02 n

je 20 ccm 80°

t	ccm	k
0′	16,9	—
170′	15,3	0,000334
0′	17,00	—
170′	15,30	0,000352
0′	20,50	—
152′	18,50	0,000294
228′	15,35	(0,00060)
0′	20,40	—
152,	18,40	0,000295
	Mittel:	0,000,319

Tabelle 17.

Benzol

Xanthogensäure 0,01 n

je 40 ccm 80°

t	ccm	k^1	k
0′	16,55	—	—
247′	13,90	0,000307	0,000307
469′	12,45	0,000216	0,000264

(P_2O_5 mit Wasserstoffführung bei 25° WS. 1910/11.)

Tabelle 18.

Benzol
Xanthogensäure 0,01 n
je 40 ccm 80°

t	ccm	k^1	k
0'	12,65	—	—
240'	10,75	0,000287	0,000287
482'	9,42	0,000237	0,000266
0'	12,60	—	—
240'	10,75	0,000297	0,000297
482'	9,42	0,000237	0,000267
		Mittel 0,000265	0,000277

P_2O_5 mit Wasserstoffrührung WS 1910/11 bei — 25°

Tabelle 19.

Benzol
Xanthogensäure 0,01 n
je 40 ccm 80°

t	ccm	k
0'	12,34	—
157'	11,27	0,000252

Neue Methode mit Turbinenrührung WS 1911/12 bei Zimmertemperatur

Tabelle 20.

Benzol
Xanthogensäure 0,01 n
je 40 ccm 80°

t	ccm	k
0'	9,08	—
159'	8,35	0,000229
463'	6,85	0,000283
776'	5,75	0,000293
	Mittel	0,000258

Zu Tabelle 17, 18, 19 und 20 ist das Datum hinzugefügt, um zu zeigen, dass zwar mit Xanthogensäure verschiedener Herkunft gearbeitet wurde, die Werte aber innerhalb der Fehlergrenze gut übereinstimmen. Die Versuche sind also durchaus reproduzierbar.

Um einen Begriff von dem Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu bekommen, untersuchte ich den Zerfall bei 25°. Von den Konstanten ist nicht zu erwarten, dass sie allzu gut übereinstimmen, da ja die grosse Verdünnung ziemlich grosse Ungenauigkeiten bedingt. Da von Titration zu Titration ungefähr sieben Tage verstrichen, musste die Jodlösung stets neu eingestellt werden. In der Tabelle sind natürlich nur die Titrationswerte mit dem entsprechenden Titer umgerechnet angegeben.

Tabelle 21.

Benzol

Xanthogensäure 0,01 n

je 40 ccm 25°

t	ccm	k
0′	20,50	—
10200′	17,20	0,0000074
23460′	14,00	0,0000060
0′	18,25	—
7200′	16,40	0,0000064
0′	18,55	—
7060′	16,40	0,0000075
	Mittel	0,0000068

Wenn auch durch die Versuche in reinem Benzol die Widersprüche, die sich während der Voruntersuchung (Seite 9 bis 11) ergeben hatten, aufgeklärt zu sein schienen, war es jedoch nötig, in verschiedenen anderen Richtungen noch einige kritische Versuche anzustellen. Das Arbeiten in reinem Benzol hat, abgesehen von der Kostspieligkeit, — ein Versuch erforderte allein 300 ccm Benzol — grosse experimentelle Nachteile. Ich stellte mir deshalb durch Alkoholzusatz zu Benzol ein Gemisch her, das ein bequemeres Arbeiten gestattete. Ein relativ grosser Alkoholzusatz verhindert vor allem in konzentrierteren Lösungen von Xanthogensäure ein Ansteigen der Konstanten, da der von vornherein zugesetzte Alkohol den Einfluss des während der Reaktion entstehenden Alkohols ganz beseitigt. Man kann also ruhig in Lösungen arbeiten, die an Xanthogensäure $^1/_{20}$ n sind.

5 ccm Alkohol = 3,9648 g Alkohol wurden mit Benzol auf 250 ccm = 216,12 g aufgefüllt. Verdünnt man diese alkoholische Lösung mit einem gleichen Volumen Benzol, in dem Xanthogensäure gelöst ist, so wird diese Mischung an Alkohol 0,174 n. Die beiden Lösungen wurden stets kurz vor dem Versuch zusammengeschüttet und dann verwendet.

I. Zum Beweise, dass nur der entstehende Alkohol und nicht auch der beim Zerfall auftretende Schwefelkohlenstoff an dem Ansteigen

der Konstanten innerhalb des Versuchs schuld war, unternahm ich folgenden Versuch: Die Zerfallsgeschwindigkeit in der oben genannten Mischung wurde bei 25° bestimmt.

Tabelle 22.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
je 10 ccm 25°

t	ccm	k
0'	15,50	—
31,5'	11,85	0,00330
63'	10,10	0,00278
101'	7,15	0,00304
140,3'	5,25	0,00325
221'	3,90	0,00269
268'	2,55	0,00287
	Mittel	0,00298

Dieselbe Lösung von Alkohol in Benzol stellte ich nun des weiteren so her, dass ich eine 0,174 n Lösung von Xanthogensäure in Benzol vollkommen zerfallen liess, so dass diese nach dem Zerfall an Alkohol 0,174 n war. Dann wurde diese Lösung mit Xanthogensäure versetzt und die Zerfallsgeschwindigkeit bei 25° gemessen.

Tabelle 23.

Benzol-Alkohol 0,174 n
aus zerfallener Xanthogensäure
Xanthogensäure 0,05 n
je 5 ccm 25°

t	ccm	k
0'	14,66	—
20'	12,97	0,0027
50,5'	9,50	0,0027
79,5'	7,00	0,0033
	Mittel	0,0029

II. Um die Unabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration zu beweisen, benutzte ich weiterhin die oben beschriebene Alkoholbenzolmischung. Die Lösungen waren an Xanthogensäure ungefähr $^1/_{10}$ n, $^1/_{20}$ n [1]) und $^1/_{50}$ n.

[1]) Siehe auch oben Tabelle 22.

Tabelle 24.

Benzol-Alkohol 0,174 n

Xanthogensäure 0,1 n
je 5 ccm 25°

0′	27,49	—
20′	23,60	0,00342
40′	20,18	0,00333
60′	17,10	(0,00343)
80′	14,00	(0,00352)
		0,00332

Tabelle 25 (vgl. Tab. 22 auf S. 19.)

Tabelle 26.

Benzol-Alkohol 0,174 n

Xanthogensäure 0,02 n
je 10 ccm 25°

0′	8,59	—
20,5′	7,55	0,00276
41′	6,61	0,00277
61,5′	5,85	0,00272
90′	4,87	0,00274
123′	3,90	0,00275
	Mittel	0,00275

III. Um die Temperaturabhängigkeit zu bestimmen, benutzte ich die schon oben beschriebene Alkohol-Benzolmischung. Es ergab sich jedoch hier von vornherein eine Schwierigkeit. Diese Alkoholbenzolmischung, die bei Zimmertemperatur je 0,174 n ist, erleidet bei höheren Temperaturen infolge der Ausdehnung des Benzols eine Konzentrationsänderung in Bezug auf den Alkohol. Bei höheren Temperaturen wird die Lösung an Alkohol verdünnter, bei tieferen Temperaturen konzentrierter. Die erhaltenen Zahlen wären also nicht ohne weiteres vergleichbar. Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, standen mir zwei Wege offen. Zunächst hätte ich je nach Bedarf die Lösungen durch Abwägen so herstellen können, dass sie bei den entsprechenden Temperaturen tatsächlich an Alkohol 0,174 n waren. Ich hätte dann mit einiger Wahrscheinlichkeit in dem Temperaturintervall von 15 bis 30°, die oben beschriebene Alkoholbenzolmischung benutzen dürfen, da die Abweich-

ungen der Konstanten durch die Konzentrationsänderung in diesem kleinen Temperaturintervall nur geringe sind. Für alle höheren und tieferen Temperaturen aber hätte ich mir neue Lösungen abwägen müssen. Dadurch wären natürlich Fehler entstanden, die unter Umständen grösser hätten sein können, als die Abweichungen der Konstanten, die durch die Konzentrationsänderung des Alkohols bedingt sind. Ich umging deshalb die Schwierigkeit dadurch, dass ich rechnerisch die Abweichungen korrigierte. Zunächst seien die erhaltenen Werte mitgeteilt.

Tabelle 27.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
je 10 ccm 70°

t	ccm	k
0′	6,45	—
2′	5,60	0,0307
4′	4,85	0,0309
6′	4,20	0,0311
9′	3,45	0,0302
13,5′	2,65	0,0293
18′	1,90	0,0295
	Mittel	0,0303

Tabelle 28.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
je 10 ccm 65°

t	ccm	k
0′	14,65	—
2′	13,10	(0,024)
5′	11,50	0,021
8′	10,70	0,018
12′	8,35	0,020
17′	6,85	0,019
24′	4,20	0,022
	Mittel	0,020

Tabelle 29.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
Parallelversuch
je 10 ccm 65°

t	ccm	k
0′	14,40	—
6′	11,20	0,0182
14′	7,85	0,0188
27′	4,55	0,0185
	Mittel	0,0185

Tabelle 30.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
je 10 ccm 55°

t	ccm	k^1
0′	12,45	—
4′	12,80	0,0132
8′	11,55	0,0121
13′	9,90	0,0125
24′	7,40	0,0121
34′	5,50	0,0123
	Mittel	0,0124

Tabelle 31.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
je 10 ccm 45°

t	ccm	k
0′	14,89	—
7,5′	12,90	0,0083
15,5′	11,30	0.0078
24,5′	9,50	0,0080
33.5′	8,00	0,0081
43,5′	6,82	0,0078
55,5′	5,25	0.0082
	Mittel	0,0080

Tabelle 32.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
je 10 ccm 35°

t	ccm	k
0′	16,10	—
13′	14,15	0,00507
25,5′	12,45	0,00438
70,5′	7,40	0,00479
91,5′	5,85	0,00481
131,5′	4,75	0,00404
	Mittel	0,00462

Tabelle 33.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
Parallelversuch
je 10 ccm 35°

t	ccm	k
0′	15,10	—
14′	12,40	0,00485
29′	10,80	0,00516
44′	9,45	0,00484
60′	7,70	0,00487
76′	6,10	0,00508
96′	4,90	0,00509
	Mittel	0,00498

Tabelle 34.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
Parallelversuch
je 10 ccm 25°

t	ccm	k
0′	17,75	—
18′	15,70	0,00296
37′	14,15	0,00266
57′	12,45	0,00285
76,5′	10,60	0,00296
96,5′	9,40	0,00296
120,5′	8,10	0,00284
156,5′	6,30	0,00296
209,5′	4,20	0,00299
	Mittel	0,00288

Tabelle 35.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
Parallelversuch
je 10 ccm 25°

t	ccm	k
0′	18,1	—
20′	16.00	0,00268
47′	13,35	0,00281
79′	10,75	0,00286
112′	8,70	0,00300
148,5′	6,30	0,00309
0′	6,09	—
205′	5,35	0,00283
	Mittel	0,00288

Tabelle 36.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
je 10 ccm 15°

t	ccm	k
0′	17,12	—
30′	15 85	0,00156
60′	13,77	0,00156
90′	12,40	0,00155
120′	11,10	0,00156
150′	10,00	0,00155
193′	8,52	0,00156
	Mittel	0,00156

Tabelle 37.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
Parallelversuch
je 10 ccm 15°

t	ccm	k
0'	15,85	—
87'	11,20	0,00173
150'	8,79	0,00171
213'	6,80	0,00173
361'	3,50	0,00181
	Mittel	0,00177

Tabelle 38.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
je 10 ccm 4,7°

t	ccm	k
0'	20,65	—
61'	18,60	0,000715
225'	16,70	0,000723
246,5'	14,50	0,000734
269'	13,10	0,000728
339'	11,43	0,000729
410,5'	10,15	0,000716
540,5'	8,00	0,000724
	Mittel	0,000724

Tabelle 39.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
Parallelversuch
je 10 ccm 4,7°

t	ccm	k
0'	16,22	—
64'	14,40	0,00080
124'	12,95	0,00068
0'	16,05	—
63'	14,15	0,00087
140'	12,40	0,00080
	Mittel	0,00079

Tabelle 40.

Benzol-Alkohol 0,174 n
Xanthogensäure 0,05 n
Parallelversuch
je 10 ccm 4,7°

t	ccm	k
0'	19,25	—
66,5'	16,48	0,00082
187'	13,50	0,00082
268'	11,20	0,00092
417'	9,60	0,00085
	Mittel	0,00084

Es sei besonders darauf hingewiesen, dass die als Parallelversuche bezeichneten Versuche mit verschiedener Xanthogensäure hergestellt wurden, und dass die Alkoholmischung zu diesen Versuchen ebenfalls neu hergestellt war. Die Versuche sind ein guter Beweis für die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Zahlen.

Nun sind, wie gesagt, die Zahlen auch zu korrigieren. Die Alkoholkonzentration hat sich während der verschiedenen Versuche geändert. Wie erwähnt wurde, ist die Konstante aber sehr abhängig von der Alkoholkonzentration. Wie aus der Zusammenstellung auf Seite 25 und 26 hervorgeht, wird die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Alkoholkonzentration durch eine ziemlich komplizierte Kurve wiedergegeben. Berücksichtigt man jedoch, dass wir für die Korrektur der Konstanten nur die allernächsten Punkte, die dem Wert für k, welcher einer Alkoholkon-

zentration von 0,174 n entspricht, benachbart sind, brauchen, dann kann man sich diese Korrektur relativ einfach berechnen, indem man nicht mit dem zu den Konstanten gehörigen Bogen, sondern mit dessen Sehne rechnet.

Dann lässt sich mit Hilfe der linearen Gleichung nach oben und unten extrapolieren. Das gilt natürlich nur für kleine Konzentrationsänderungen. Nimmt man an, dass der Ausdehnungskoefficient gleich 0,001197 [1]) ist, dann ergibt sich, dass die Lösungen in Wirklichkeit bei

65°	0,164 n
55°	0,166 n
45°	0,169 n
35°	0,174 n
25°	0,174 n
15°	0,174 n
0°	0,178 n

sind.

Diese Korrektur setzt allerdings die Tatsache voraus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Alkoholkonzentration bei den verschiedenen Temperaturen nach demselben Gesetz abhängt. Das kann man wohl erstens tatsächlich deshalb annehmen, weil aus Tabelle 96 und Tabelle 97 hervorgeht, dass bei 5° und 25° die Abhängigkeit durch ungefähr dieselbe Kurve repräsentiert wird. (Vgl. auch die Ausführungen auf S. 55 und 56.) Andererseits sind die Sehnen, mit denen gerechnet wird, so klein, dass kleine Abweichungen der verschiedenen Kurven bei verschiedenen Temperaturen von einander praktisch überhaupt nicht in Betracht kommen.

Man erhält dann für die Einheitskonzentration von 0,174 n, welche ja die Lösung bei Zimmertemperatur hat (vgl. Seite 20), folgende Werte für k:

65°	0,0209
55°	0,0133
45°	0,0084
35°	0,0048

[1]) Vgl. Landolt-Börnstein, 3. Auflage, p. 418.

25° 0,00290
15° 0,00165
4,7° 0,00082.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Alkoholkonzentration in Benzol studiert. Es wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt. Bei 4,7° wurde die Zerfallsgeschwindigkeit in Lösungen untersucht, welche 0,17 n 0,7 n, 1 n und 2 n waren. Die erhaltenen Werte sind in den folgenden Tabellen mitgeteilt.

Die Lösungen wurden mit Ausnahme der 0,17 n Lösung, deren Herstellung schon oben beschrieben worden ist, so hergestellt, dass zu einer gewogenen Menge Benzol die nötige Menge Alkohol zugewogen wurde.

Tabelle 41.

Benzol-Alkohol 2 n
44,5 g Benzol + 7,49 g Alkohol
Xanthogensäure 0,1 n
je 3 ccm 4,7°

t	ccm	k
0′	9,50	—
8′	6,75	0,0185
18′	4,40	0,0185
0′	10,65	—
7′	8,60	0,0180
	Mittel	0,0183

Tabelle 42.

Benzol-Alkohol 1 n
85,95 g Benzol + 4,3 g Alkohol
Xanthogensäure 0,1 n
je 5 ccm 4,7°

t	ccm	k
0′	15,55	—
11,5′	12,75	0,0075
23,5′	10,50	0,0073
38′	9,30	0,0072
57′	6,60	0,0072
67,5′	5,03	0,0073
82′	3,90	0,0073
	Mittel	0,0073

Tabelle 43.

Benzol-Alkohol 0,7 n
85,57 g Benzol + 3,21 g Alkohol
Xanthogensäure 0,1 n
je 5 ccm 4,7°

t	ccm	k
(0′)	(19,55)	—
17′	16,55	(0,0043)
50′	10,25	0,0056
63,5	8,75	0,0053
0′	10,40	—
11′	9,13	0,0051
22′	8,05	0,0051
34′	9,90	0,0052
	Mittel	0,0053

Tabelle 44.

Benzol-Alkohol 0,1 n
69,57 g Benzol + 0,53 g Alkohol
Xanthogensäure 0,1 n
je 5 ccm 4,7°

t	ccm	k^1
0′	12,20	—
295′	10,02	0,00029
627′	8,00	0,00029
0′	12,24	—
294′	10,00	0,00030
634′	7,90	0,00030
	Mittel	0,000295

Es wurde ausserdem der Zerfall in verschiedenen Benzol-Alkoholmischungen auch bei 25° studiert. Die Lösungen waren gerade so hergestellt, wie die bei 4,7°.

Tabelle 45.

Benzol-Alkohol 0,5 n

25°

t	ccm	k
0′	20,75	—
20,5′	9,05	0,0025

Tabelle 46.

Benzol-Alkohol 1 n

25°

t	ccm	k
0′	15,05	—
11′	5,20	0,041
0′	15,20	—
13′	4,80	0,045
0′	15,20	—
9′	6,64	0,039

Tabelle 47.

Benzol-Alkohol 0,02 n

Xanthogensäure 0,01 n
je 20 ccm 25°

t	ccm	k
0′	13,80	—
1021,5′	12,25	0,000051
2464′	10,00	0,000057
3952′	7,80	0,000063
8582′	2,85	(0,000081)
	Mittel	0,000058

Tabelle 48.

Benzol-Alkohol 0,01 n

Xanthogensäure 0,01 n
je 20 ccm 25°

t	ccm	k
0′	17,05	—
2493′	14,80	0,000025
5533′	12,57	0,000024
9848′	8,86	0,000029
13978′	6,60	0,000029
18298′	4,80	0,000030
	Mittel	0,0000274

Aus gewissen Gründen, auf die ich später zu sprechen kommen werde, wurde ein Versuch bei 4,7° wiederholt. Sowohl die Alkohollösung als auch die Xanthogensäure war neu hergestellt. Bei dem enormen Einfluss, den der Alkohol auf die Zerfallsgeschwindigkeit ausübt, ist es klar, dass schon geringe Konzentrationsänderungen, die durch Wägefehler entstehen können, sich bemerkbar machen werden. Nichtsdestoweniger erhielt ich denselben Wert, wie in Tabelle 63.

Tabelle 49.

Kontrollversuch
Benzol-Alkohol 1 n
Xanthogensäure 0,05 n
je 10 ccm 4,7°

t	ccm	k
0'	15,90	—
11,5'	10,50	0,0077

Die erhaltenen Werte sind also ausserordentlich gut reproduzierbar.

Schliesslich wurde noch die Zerfallsgeschwindigkeit in einer 0,02 n Alkohol-Benzollösung bei 80° studiert.

Die Lösung wurde durch entsprechende Verdünnung aus der auf Seite 21 beschriebenen Mischung hergestellt.

Tabelle 50.

Benzol-Alkohol 0,02 n
Xanthogensäure 0,01 n
je 2 ccm 80°

t	ccm	k^1
0'	12,30	—
30'	10,79	0,00202
60'	9,30	0,00202
90'	8,00	0,00207
134'	7,30	0,00212
183'	5,30	0,00200
	Mittel	0,00205

Ausser Alkohol wurden noch verschiedene andere organische Flüssigkeiten zugesetzt. Diese erhöhen, je nach ihrer chemischen Natur, die Zerfallsgeschwindigkeit. Die Lösungen waren stets $^1/_5$ n in Bezug auf den zugesetzten Stoff.

Tabelle 51.

Benzol-Methylalkohol 0,2 n
43,23 g Benzol
+ 0,3201 g Methylalkohol
Xanthogensäure 0,05 n
je 10 ccm 25°

t	ccm	k
0'	11,90	—
8'	11,31	0,0024
16'	10,65	0,0030
33'	9,80	0,0026
48'	8,71	0,0028
73'	7,38	0,0028
93'	6,15	0,0031
	Mittel	0,0028

Tabelle 52.

Benzol-Propylalkohol 0,02 n
34,83 g Benzol
+ 0,417 g Propylalkohol
Xanthogensäure 0,05 n
je 20 ccm 25°

t	ccm	k
0′	17,00	—
31,5′	14,70	0,00204
61,5′	11,85	0,00260
	Mittel	0,0023

Tabelle 53.

Benzol-Eisessig 0,2 n
70 g Benzol + 0,974 g Eisessig
je 20 ccm 25°
Xanthogensäure 0,01 n

t	ccm	k
0′	12,45	—
124′	11,73	0,00020
364′	10,28	0,00020
1297′	6,60	0,00021
2606′	1,85	0,00021
	Mittel	0,000205

Tabelle 54.

Benzol-Aceton 0,2 n
35 g Benzol + 0,942 g Aceton
je 20 ccm 25°
Xanthogensäure 0,01 n

t	ccm	k
0′	13,15	—
13′	11,40	0,0048
28′	9,45	0,0051
49′	6,75	0,0058
	Mittel	0,0052

Tabelle 55.

Benzol-Aceton 0,1 n
70 g Benzol + 0,922 g Aceton
Xanthogensäure 0,01 n
je 20 ccm 25°

t	ccm	k
0′	12,40	—
1080′	10,70	0,000060
2560′	7,10	0,000063
0′	10,95	—
927′	9,40	0,000071
1469,5′	8,10	0,000080
	Mittel	0,000075

Tabelle 56.

Benzol-Tribromphenol 0,2 n
Xanthogensäure 0,02 n
je 40 ccm 25°

t	ccm	k
0′	40,35	—
829′	—	—
1733′	37,30	0,000020
2686′	36,80	0,000015
4126′	35,60	0,000013
8096′	31,96	0,000013
	Mittel	0,000015

Tabelle 57.

Benzol-Triphenylcarbinol 0,2 n
Xanthogensäure 0,01 n
je 20 ccm 25°

t	ccm	k
0′	(11,51)	—
4260′	9,97	—
8441′	6,84	0,000035
11595′	5,10	0,000027
	Mittel	0,000031

Versuche in Chloroform.

Die eben beschriebenen Versuche in Benzol wurden zum grossen Teil in Chloroform wiederholt. Das Chloroform wurde durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure und Waschen mit Wasser von dem darin enthaltenen Alkohol befreit, über Chlorkalzium getrocknet und des-

tilliert. Die ganze verwendete Menge ging bei 758 mm Barometerstand (Korr.) und 61,2° über. Die Versuche, die den Benzolversuchen von Tabelle 20—28 entsprechen, seien in folgenden Tabellen mitgeteilt.

Tabelle 58.

Chloroform

Xanthogensäure 0,11 n
je 10 ccm 80°

t	ccm	k
0′	22,50	—
60′	21,40	0,000363
0′	23,65	—
70′	22,40	0,000339
0′	23,55	—
105′	22,20	0,000244
	Mittel	0,000330

Tabelle 59.

Chloroform

Xanthogensäure 0,02 n
je 20 ccm 80°

t	ccm	k^1
0′	2,000	—
195′	17,90	0,000247
0′	24,05	—
197′	22,30	0,000162
0′	8,10	—
121′	(10 ccm) 7,60	0,000229
	Mittel	0,000219

Tabelle 60.

Chloroform

Xanthogensäure 0,01 n
je 20 ccm 80°
(Nicht angeschüttelt.)

t	ccm	k^1	k
0′	6,40	—	—
120′	6,00	0,000233	0,000233
238′	5,65	0,000222	0,000228

Tabelle 61.

Chloroform

Xanthogensäure 0,01 n
je 40 ccm 80°

t	ccm	k^1	k
0′	8,10	—	—
176′	7,70	0,000151	0,000151
480′	6,85	0,000167	0,000151
1032′	4,20	0,000207	0,000180
		Mittel	0,000178

Die Temperaturabhängigkeit in Chloroform war ungefähr so gross wie in Benzol. Ich erhielt folgende Werte:

Tabelle 62.

Chloroform

Xanthogensäure 0,01 n
je 40 ccm 25°

t	ccm	ccm	ccm
0′	21,50	—	—
1405′	—	21,05	20,79
12725′	18,70	18,70	18,62
20105′	16,82	16,75	—
25825′	—	15,40	15,50
	k: 0,0000484	0,0000454	0,0000423
k hat hier einen deutlich merkbaren Gang. Es wurde deshalb das Mittel aus den Anfangskonstanten genommen.	0,0000567	0,0000532	0,0000545
		0,0000556	
	Mittel	0,00000450	

Desgleichen wurde der Alkoholeinfluss studiert.

Tabelle 63.

Chloroform-Äthylalkohol 0,2 n
Xanthogensäure 0,01 n
je 10 ccm 55°

t	ccm	k
0′	6,60	—
10′	4,56	0,0166
20′	3,10	0,0162
30′	3,10	0,0166
43′	1,28	0,0165
54′	0,82	0,0166
	Mittel	0,0165

Tabelle 64.

Chloroform-Äthylalkohol 0,2 n
Xanthogensäure 0,02 n
je 10 ccm 25°

t	ccm	k
0′	11,57	—
41′	9,39	0,00224
74′	7,92	0,00225
92′	7,20	0,00226
120′	6,25	0,00230
150′	5,33	0,00227
	Mittel	0,00226

Um zu illustrieren, wie ausserordentlich stark der geringste Alkoholzusatz auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Reaktion einwirkt, habe ich z. B. die Geschwindigkeit im Chloroform des Handels, das bekanntlich ungefähr 5% Alkohol enthält, bestimmt. **Der Zerfall ist ungefähr 1000 mal so schnell als in reinem Chloroform.**

Tabelle 65.

Chloroform ungereinigt.
Xanthogensäure 0,05 n
je 10 ccm 25°

t	ccm	k
0′	12,30	—
24,5′	10,00	0,00367
51,5′	8,10	0,00354
71,5′	6,70	0,00366
92,0′	5,70	0,00359
104,5′	4,72	0,00359
147,0′	3,60	0,00361
	Mittel	0,00361

Versuche in Schwefelkohlenstoff.

Von den langsamen Lösungsmitteln machte Schwefelkohlenstoff die meisten Schwierigkeiten. Er musste sehr sorgfältig gereinigt werden, um überhaupt vergleichbare Resultate zu ergeben. Ich schüttelte ihn mit einem Gemisch von gleichen Teilen Quecksilber, Sublimat und Chlorkalzium. Dadurch wurde das Quecksilber bezw. Merkurochlorid während des Schüttelns fein verteilt und konnte so alle

Verunreinigungen aufnehmen. Die Flasche war zum Schutze gegen Licht mit Stanniol umwickelt. Nach vierwöchentlichem Schütteln wurde abfiltriert und mit absteigendem Kühler unter Lichtausschluss abdestilliert. Siedepunkt 45,73 bis 45,75° bei 749 mm Barometerstand (red.). Durch Abkühlung einer Probe auf —25° wurde kontrolliert, ob sich noch Spuren von Wasser durch Trübung anzeigten. Erst wenn dies nicht mehr der Fall war, benutzte ich den Schwefelkohlenstoff zu den Reinversuchen. Der reine Schwefelkohlenstoff war farblos, roch etwas aromatisch und zersetzte sich sehr leicht am Licht unter Gelbfärbung. Bei höheren Temperaturen konnten keine Versuche unternommen werden, da beim Einschmelzen sich stets aus dem Schwefelkohlenstoffdampf schweflige Säure durch Entzündung bildete. Es wurde nur ein Paralleldauerversuch unternommen, da, wie die Werte in Tafel 43 zeigen, nach 47,160′ infolge des entstehenden Alkohols oder durch unbekannte sich bildende Zersetzungsprodukte die zweiten und dritten Konstanten stark ansteigen. Die Röhrchen waren nicht zugeschmolzen, sondern mit einem Korkstopfen versehen, versiegelt und mit Stanniol umwickelt. Über den versiegelten Kork war noch ein Gummischlauch gestülpt, der seinerseits oben wieder verkorkt und zugesiegelt war.

Tabelle 66.

Schwefelkohlenstoff

je 40 ccm 25°

t	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
0′	18,00	18,90	18,90	18,85	18,87	18,90
25725′	17,45	17,50	—	—	—	—
47160′	—	—	12,10	12,80	14,60	5,50
k:	0,00000135	0,00000130	[0,00000421]	[0,00000423]	[0,00000231]	—

Mittel 0,00000132

Tabelle 60.

Parallelversuch

je 40 ccm 25°

t	ccm	ccm
0′	25,73	25,75
18300′	24,30	24,35
k:	0,00000134	0,00000131

Mittel 0,00000133

Versuche in Ligroin.

Auf n-Hexan wurde des hohen Preises wegen verzichtet. Vielmehr stellte ich die Versuche in einer Fraktion aus Ligroin an, die bei 65—80° überging. Die Versuche waren — wohl wegen der kleinen Zerfallsgeschwindigkeit — gegen Feuchtigkeit noch empfindlicher als die in Benzol, sodass sie öfters misslangen. Die Röhrchen mussten äusserst sorgfältig getrocknet sein. Durch Titeränderung resp. Neueinstellung der Jodlösungen waren Ungenauigkeiten zu befürchten. Deshalb sind in der folgenden Tabelle nur Parallelversuche bei 25° angegeben.

Tabelle 67.

Ligroin.
je 40 ccm 25°

t	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
0'	19,40	19,87	19,90	19,85	19,91	19,88
25725'	17,83	17,85	—	—	—	—
47160'	15,50	—	15,55	16,30	16,32	15,50
k:	0,00000185	0,00000181	0,0000227	0,000000182	0,00000184	0,00000227

Mittel 0,000000198

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurde der Zerfall bei 65° verfolgt.

Tabelle 68.

Ligroin
Xanthogensäure
je 40 ccm 65°

t	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
0'	19,90	20,00	19,88	19,88	19,85	19,87
1080'	18,80	—	—	—	—	—
2955'	—	17,58	17,40	17,60	17,50	17,48
k:	0,0000228	0,0000188	0,0000196	0,0000180	0,0000185	0,0000188

Mittel 0,0000194

Versuche in Nitrobenzol.

Die Versuche in Nitrobenzol waren experimentell am schwierigsten auszuführen. Da es unmöglich ist, Nitrobenzol durch Trockenmittel wie Chlorkalzium, wasserfreies Kupfersulfat etc. zu trocknen[1]), andererseits schon wenig

[1]) Vergl. Hansen, Ztschr. f. phys. Chem. **48**, 593 (1904).

Wasser genügt, um die Werte auf das Doppelte zu erhöhen, sind die unten angegebenen Zahlen nur mit Vorbehalt aufzufassen. Das Nitrobenzol wurde bis zum Kochen erhitzt, der Dampf abgesaugt und dann der Kolben während des Abkühlens mit einem Stopfen mit Chlorkalziumrohr verschlossen[1]). Ausser der erwähnten Hygroskopizität des Nitrobenzols zeigte sich noch eine andere Schwierigkeit. In Gegenwart von viel Nitrobenzol lässt sich mit Jod nicht titrieren. Beim Ausschütteln aber erhält man Emulsionen, die sich selbst nach halbstündigem Stehen unvollkommen in zwei Schichten teilen. Zusatz von Äther nützte wenig. Infolgedessen war ich genötigt, mit wenig Nitrobenzol und konzentrierten Lösungen zu arbeiten. In konzentrierten Lösungen findet aber natürlich, infolge des entstehenden Alkohols schon ein Steigen der zweiten oder dritten Konstanten statt. Deshalb sind Parallelversuche mit kleinem Umsatz ausgeführt worden.

Tabelle 69.

Nitrobenzol
Xanthogensäure 0,05 n
je 10 ccm 25°

t	ccm	k
0′	22,90	—
30′	21,90	0,00065
96′	19,70	0,00068
152′	17,45	0,00078
	Mittel	0,00070

Tabelle 70.

Nitrobenzol
Xanthogensäure 0,05 n
je 10 ccm 25°

t	ccm	k
0′	20,00	—
60′	17,80	0,00084
	Mittel	0,00084

Tabelle 71.

Nitrobenzol
Xanthogensäure 0,05 n je 10 ccm 25°

t	ccm	k
0′	27,62	—
162′	24,00	0,00038
	Mittel	0,00038

Beide Werte stimmen, wie man sieht, nicht überein. Um mich von dem scheinbar grossen Einfluss des Wassers zu überzeugen, unternahm ich daraufhin einen weiteren orientierenden Versuch:

[1]) vgl. Hansen, Ztschr. f. phys. Chem. **48**, 593 (1904).

Durch eine 10 %ige Chlorkalziumlösung, die in einer Gaswaschflasche war, wurde Luft geleitet und diese dann durch ein Rohr, in dem sich Watte befand in Nitrobenzol geführt. Dieses wasserhaltige Nitrobenzol gab dann bei 25° folgende Werte.

Tabelle 72.

Nitrobenzol

Xanthogensäure 0,1 n

je 5 ccm 25°

t	ccm	k
0′	30,40	—
20′	27,20	0,00241
41′	23,80	0,00259
63′	19,60	0,00309
88′	14,00	0,00383
108′	10,80	0,00424
	Mittel	0,0024

Nun wurde ein Teil desselben feuchten Nitrobenzols tüchtig ausgekocht. Während des Abkühlens liess ich Luft zuströmen, welche vorher ein 1 m langes Chlorkalziumrohr passierte. Es zeigte sich dann, dass man wieder zu demselben Wert gelangte wie vor dem Beladen mit Wasserdampf.

Tabelle 73.

Nitrobenzol

Xanthogensäure 0,1 n

je 5 ccm 25°

t	ccm	t	ccm	t	ccm	t	ccm
0′	27,50	0′	27,60	0′	27,20	0′	27,20
156′	23,75	167′	23,50	145′	23,80	152′	23,50
k:	0,000408		0,000428		0,000400		0,000422

Mittel 0,000415.

Tabelle 74.

Nitrobenzol

Xanthogensäure 0,1 n

je 5 ccm 4,7°

t	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
0′	25,40	25,35	25,35	25,40	25,40
953′	22,60	—	—	—	—
951′	—	22,40	—	—	—
945′	—	—	22,30	—	—

t	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
950′	—	—	—	22,60	—
970′	—	—	—	—	22,30
	k: 0,000058	0,000057	0,000059	0,000053	0,000048

Mittel 0,0000565.

Jedoch muss ich ausdrücklich noch einmal bemerken, dass diese Werte nicht unbedingt richtig sind, sondern gut um 50 % falsch sein können.

Versuche in Äther.

Der Äther wurde zwei Stunden lang am Rückflusskühler über Natrium gekocht und dann abdestilliert. Siedepunkt 33,7—33,9° bei 741 mm Barometerstand (red.)

Da sich Äther beim Ausschütteln in Wasser löst, gelöster Äther aber die Titrationsergebnisse beeinflusst, musste er bei 40—50° weggekocht werden. Wie bereits erwähnt, findet bei dieser Temperatur in starker Verdünnung innerhalb einer Stunde keine Titeränderung statt [1]).

Tabelle 75.

Äther

Xanthogensäure 0,1 n

je 20 ccm 45°

t	ccm	k
0′	7,55	—
24′	6,40	0,00292
48′	5,70	0,00254
66′	5,00	0,00271
104′	3,85	0,00281
193′	2.75	0,00316
		Mittel 0,00292

Da die Geschwindigkeit, allen Analogien nach, auffallend gross erschien, glaubte ich dies dem im Äther noch vorhandenen Alkohol zuschreiben zu müssen, der bekanntlich [2]) durch die Behandlung mit Natrium nicht gänzlich entfernt wird. Ich behandelte deshalb den über Natrium destillierten Äther mit festem Ätzkali und Kalium-

[1]) Vergl. S. 6/7.

[2]) Vergl. G. Wade, Journ. of the Chem. Soc. London **95**, 2 1847 (1910).

permanganat, filtrierte dann ab, kochte über Natrium am Rückflusskühler und destillierte ab, Siedepunkt 33,8—34,2° bei 740,8 mm Barometerstand (red.)

In diesem Äther erhielt ich dieselben Werte.

Tabelle 76.

Äther
Xanthogensäure 0,01 n
je 10 ccm 45°

t	ccm	k
0′	8,95	—
29′	7,60	0,0025

Um die Temperaturabhängigkeit zu studieren, wurde ein Versuch bei 0° unternommen.

Tabelle 77.

Äther
Xanthogensäure 0,1 n
je 20 ccm 0°

t	ccm	k
0′	20,29	—
941′	16,50	0,000075
1463′	15,85	0,000073
2649′	11,80	0,000076
3936′	10,20	0,000067
	Mittel	0,000074

Vor allen Dingen war es interessant, den Wassereinfluss zu studieren, da Äther von den relativ langsamen Lösungsmitteln das einzige ist, das einen grösseren Wasserzusatz gestattet. Es wurde bei 0° mit gekühlter Pipette gearbeitet.

Tabelle 78.

Äther-Wasser 0,2 n
Xanthogensäure 0,05 n
je 20 ccm 0°

t	ccm	k
0′	14,50	—
33′	11,00	0,0036
56′	7,70	0,0042
88′	6,55	0,0039
169′	3,52	0,0037
	Mittel	0,0038

Tabelle 79.

Äther-Wasser 0,1 n
Xanthogensäure 0,01 n
je 20 ccm 0°

t	ccm	k
0′	12,55	—
73,5′	9,30	0,0018
195,5′	6,20	0,0016
259′	4,75	0,0016
344,5′	2,80	0,0018
497′	1,05	0,0016
	Mittel	0,0017

Tabelle 80.

Äther-Wasser 0,02 n
Xanthogensäure 0,05 n
je 20 ccm 0°

t	ccm	k
0'	16,80	—
121'	13,90	0,00068
253'	11,00	0,00079
441'	8,04	0,00073
	Mittel	0,00073

Auch Äthyl- und Methylalkohol zeigen einen, wenn auch entsprechend kleineren Einfluss.

Tabelle 81.

Äther-Methylalkohol 0,1 n
Xanthogensäure 0,05 n
je 20 ccm 0,5°

t	ccm	k
0'	14,08	—
128'	12,47	0,00050
247'	9,75	0,00065
318'	8,75	0,00065
538'	6,30	0,00065
	Mittel	0,00061

Tabelle 82.

Äther-Äthylalkohol 0,1 n
wie oben
je 20 ccm 0°

t	ccm	k
0'	15,19	—
96'	13,70	0,00047
188'	12,35	0,00048
290'	11,40	0,00043
382,5'	10,40	0,00043
600'	7,60	0,00050
	Mittel	0,00046

Da, wie bekannt, konzentrierte Schwefelsäure in Äther löslich ist, dachte ich durch einen Zusatz von Schwefelsäure das Ansteigen der Konstanten in einer konzentrierten Äther-Xanthogensäurelösung zu verhindern. Ich hoffte, dass die Schwefelsäure den entstehenden Alkohol binden, und ich auf diese Weise auch in konzentrierten Lösungen keinen steigenden Gang der Konstanten bekommen würde. Vorerst versuchte ich, mich aber zu vergewissern, ob überhaupt der Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure die Geschwindigkeit beeinflusste. Zu meiner Überraschung fand ich eine ganz enorme Beschleunigung.

Tabelle 83.

Äther-Schwefelsäure 0,1 n
Xanthogensäure 0,7 n
je 5 ccm 0°

t	ccm	k
0'	17,05	—

t	ccm	k
20′	12,85	0,0061
40′	9,70	0,0061
63′	7,45	0,0057
94′	5,15	0,0056
124′	2,50	0,0058
	Mittel	0,0058

Diese Tatsache war so überraschend, dass ich zur Vorsicht erst noch verschiedene andere Versuche in dieser Richtung anstellte. Es wäre ja möglich gewesen, dass die aus der Schwefelsäure und dem entstehenden Alkohol sich bildende Menge Wasser, die Beschleunigung verursachte. Dies müsste sich jedoch schon durch ein Steigen der Konstanten in Tafel 84 bemerkbar machen. Ausserdem aber wurden noch folgende Versuche unternommen:

Äquivalente Mengen Alkohol und Schwefelsäure wurden in Äther gelöst, und in diesem Gemisch wurde dann sofort die Zerfallsgeschwindigkeit bestimmt. Alkohol und Schwefelsäure waren natürlich absolut wasserfrei.

Tabelle 84.

Äther-Schwefelsäure 0,1 n-
Äthylalkohol 0,1 n
Xanthogensäure 0,7 n
je 5 ccm 25°

t	ccm	k
0′	18,90	—
10′	16,60	0,0091
25′	12,10	0,0088
42′	8,60	0,0088
59′	6,10	0,0086
77′	4,35	0,0081
96′	3,10	—
	Mittel	0,0087

Ein gleiches, ebenso hergestelltes Gemisch von Alkohol, Schwefelsäure und Äther blieb einen Tag stehen, und dann wurden in diesem die Zerfallsgeschwindigkeit gemessen.

Tabelle 85.

Äther-Schwefelsäure 0,1 n-
Äthylalkohol 0,1 n
Parallelversuch
je 5 ccm 25°

t	ccm	k
0'	16,00	—
10'	13,60	0,0079
21'	11,00	0,0081
36'	8,50	0,0079
54,	6,20	0,0078
67'	5,20	0,0074
	Mittel	0,0078

Die Übereinstimmung der beiden Werte zeigt, dass man wohl kaum annehmen kann, dass Esterbildung eingetreten sei.

Schliesslich untersuchte ich, um mich über diese überraschende Katalyse zu orientieren, die Wirkung von trocknem Chlorwasserstoff in Äther. Die Versuche wurden so angestellt, dass ganz trockenes Salzsäuregas in absolut trockenem Äther eingeleitet, der Gehalt an Salzsäure dann titrimetrisch bestimmt, und die Lösung eventuell wie gewünscht verdünnt wurde. Die Titration ist nicht ganz leicht, da das gelöste Salzsäuregas ausserordentlich flüchtig ist. Man muss übrigens sehr sorgfältig jede Spur von Feuchtigkeit aus den verwendeten Gläsern etc. fernhalten; ausserdem sind die Lösungen stets verschlossen zu halten, da sie leicht Wasser anziehen. Geringe Spuren von Wasser verursachen sehr grosse Fehler.

Tabelle 86.

Äther-Chlorwasserstoff 0,1 n
Xanthogensäure 0,4 n
je 10 ccm 25°

t	ccm	k
0'	21,40	—
138,5'	14,30	0,0013
217'	10,80	0,0014
	Mittel	0,00135

Tabelle 87.

Äther-Chlorwasserstoff 0,2 n
Xanthogensäure 0,2 n
je 10 ccm 25°

t	ccm	k
0'	30,15	—
34,3'	25,20	0,0023
64,00'	21,30	0,0023
94,00'	17,90	0,0024
	Mittel	0,0023

Chlorwasserstoffgas, in Äther gelöst, beschleunigt also den Zerfall der Säure in Äther.

Auch Essigsäure beschleunigt den Zerfall.

Tabelle 88.

Äther-Essigsäure 0,1 n
Xanthogensäure 0,4 n
je 10 ccm 25°

t	ccm	k
0′	20,45	—
30,5′	17,00	—
73,5′	15,00	0,0014
126,0′	12,30	0,0015
161′	9,75	0,0018
225,5′	8,30	0,0016
	Mittel	0,00155

Versuche in Aceton.

Sowohl Aceton aus der Bisulfitverbindung als auch gewöhnliches Aceton wurden erst 14 Tage mit Chlorkalzium, dann 8 Tage mit wasserfreiem Kupfersulfat geschüttelt und abdestilliert, Siedepunkt 56,4° bei 769 mm Barometerstand (red.)

Die Versuche bei 0° wurden so angestellt, dass in die vorgekühlte Menge Aceton das entsprechende Quantum Xanthogensäure gebracht wurde. Zur Titration wurde eine Pipette mit Kühlmantel, die mit Eiswasser gefüllt war, benutzt.

Tabelle 89.

Aceton
Xanthogensäure 0,1 n
je 5 ccm 0°

t	ccm	k
0′	25,30	—
30′	20,70	0,00290
44′	18,60	0,00305
65′	16,00	0,00306
88′	13,15	0,00323
111′	10,50	0,00343
	Mittel	0,00314

Tabelle 90.

Aceton (gew.)
Xanthogensäure 0,1 n
je 5 ccm 0°

t	ccm	k
0′	24,02	—
12′	22,00	0,00315
25′	19,80	0,00334
39′	17,97	0,00326
55′	15,87	0,00327
72′	14,00	0,00325
92′	12,20	0,00319
	Mittel	0,00324

Aus beiden Tafeln geht hervor, dass kein Unterschied zwischen den beiden Acetonarten besteht. Bei 25° konnten aus experimentellen Gründen nur Parallelversuche mit grossem Umsatz unternommen werden, da es unmöglich ist, so schnell wie es sonst nötig wäre, die Pipetten zu reinigen und zu trocknen. Es wurde deshalb so verfahren, dass je 20 ccm Aceton in Kölbchen im Thermostaten vorgewärmt und je 0,3 ccm Xanthogensäure dazu gegeben wurden.

5 ccm der Lösung wurden sofort titriert. Nach ungefähr 10 Minuten folgte die zweite Titration.

Tabelle 91.

Aceton

Xanthogensäure 0,1 n

je 5 ccm 25°

t	ccm	t	ccm	t	ccm	t	ccm	t	ccm
0′	22,93	0′	18,40	0′	17,45	0′	11,15	0′	10,09
16′	7,75	13′	6,40	18′	4,15	11′	4,53	10′	4,30
k:	0,0294		0,0353		0,0344		0,0355		0,0370

Mittel 0,0343

Versuche in Alkohol.

Der Alkohol war 8 Tage am Rückflusskühler gekocht und dann vom Kalzium abdestilliert. Es war natürlich unmöglich, die Xanthogensäurelösungen so herzustellen und abzupipettieren, wie es bei den vorhergehenden Lösungsmitteln gehandhabt wurde. Ich verfuhr wie folgt:

In trockenen Alkohol wurde äusserst sorgfältig getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, sodass eine Lösung entstand, die in Bezug auf Salzsäure $^1/_5$n war. Desgleichen stellte ich eine $^1/_5$ n Lösung von xanthogensaurem Kali in Alkohol her. Von diesen beiden Lösungen wurden sodann gesondert je 5 ccm in Reagensgläser einpipettiert. Die Gläser verblieben dann solange in dem Thermostaten, bis sie die Temperatur von 0° angenommen hatten. Dann wurden im Thermostaten je 5 ccm beider Lösungen zusammengegossen, die Stoppuhr in Gang gesetzt, nach drei Minuten die Mischung in ein Becherglas

mit kaltem Bikarbonat begossen, die Zeit abgelesen und sofort umgerührt. Man darf wohl kaum annehmen, dass das bei der Reaktion entstehende Chlornatrium irgend welchen Einfluss auf die Geschwindigkeit hat, sondern es ist wohl ohne Zweifel, dass die gefundenen Werte tatsächlich die Zerfallsgeschwindigkeit in Alkohol repräsentieren.

Tabelle 92.

Alkohol

Xanthogensäure 0,2 n

je 10 ccm 0°

t	ccm	ccm	t	ccm	ccm	t	ccm	t	ccm
0′	31,47	31,47	0′	31,47	31,47	0′	31,47	0′	31,47
3′	12,26	12,20	2′	16,00	16,40	4′	9,00	5′	5,30
k:	0,137	0,142		0,147	0,142		0,136		0,155

Mittel 0,143

Am überraschendsten von allen Versuchen und am wichtigsten wegen der später zu erörternden theoretischen Ergebnisse war die Erkenntnis, dass Wasserzusatz zu Alkohol die Reaktionsgeschwindigkeit kaum beeinflusst.

Tabelle 93.

Alkohol

Xanthogensäure 0,1 n

5% Wasser je 10 ccm		15% Wasser je 10 ccm		25% Wasser je 10 ccm	
t	ccm	t	ccm	t	ccm
0′	25,7	0′	25,7	0′	25,7
1′	18,3	1,5′	14,5	1,5′	15,1
k:	0,147	k:	0,162	k:	0,166

Autokatalyse.

Wie aus den Tabellen 6 und 8 hervorgeht, steigt in konzentrierteren Lösungen die Geschwindigkeitskonstante stark an. Nachdem es gelungen war, das Ansteigen dieser Konstanten aufzuklären und nachzuweisen, dass ein autokatalytischer Einfluss des Alkohols vorlag, konnte ich dann durch entsprechende Versuchsanordnung den Einfluss des Alkohols ausschalten und die wahren Werte, die nicht vom Alkohol beeinflusst sind, für die verschiedensten Lösungsmittel finden. Die folgende Aufgabe war nun na-

turgemäss die, den Zerfall der Säure unter dem Einfluss des Alkohols — d. h. in konzentrierter Lösung — zu studieren.

Die Anordnung der Versuche ergab sich von selbst. Es war einfach der Zerfall einer normalen Xanthogensäurelösung in Benzol bei 25° in allen seinen Phasen zu verfolgen.

Schon die ersten Versuche aber brachten mir die Erkenntnis, dass die Untersuchung nicht so einfach war, wie ich gedacht hatte. Das eine Mal war während 12 Stunden keine Titeränderung zu bemerken, und als ich dann den Versuch unterbrach, die Lösung bei 5 Grad über Nacht aufhob, musste ich konstatieren, dass am andern Morgen alles zersetzt war. Bei einem andern Versuch war sogar einmal nach 3 Stunden keine Xanthogensäure mehr vorhanden.

Es war einfach nicht möglich, auf nur einigermassen bequeme Weise die Aufgabe zu lösen, ich hätte denn 24 Stunden lang alle halbe Stunde titrieren müssen. Die Inkubationszeit, d. h. die Zeit zwischen dem Anfang des Zerfalls und dem Punkt, in welchem ein deutlich merkbares Wachsen der Geschwindigkeit beginnt, war so variabel, dass ich aus Gründen, die im theoretischen Teil näher erörtert sind, einen andern Weg einschlug. Ich setzte der normalen Lösung von Anfang an so viel Alkohol zu, dass sie an Alkohol $^1/_{100}$ n war. In dieser Lösung kann man dann den autokatalytischen Zerfall bequem studieren. Ich führe zunächst eine Zusammenstellung der misslungenen Versuche an.

Tabelle 94.

	25°
t	ccm $^1/_{20}$-n Jod
0′	46,1
157′	alles zersetzt
0′	39,20
7200′	2,14
0′	42,30
280′	42,30
420′	42,30
über Nacht bei 5°	alles zersetzt

In der folgenden Tabelle ist nun der oben erwähnte Versuch angeführt, bei welchem die Lösung von vornherein an Alkohol $^1/_{100}$ n ist. Es wurde zu Anfang mit $^1/_{20}$ n Jod titriert und später, als der Zerfall weiter fortgeschritten war, mit $^1/_{50}$ n Jodlösung. Die Lösungen waren natürlich genau aufeinander eingestellt. Zu Anfang wurde eine 2 ccm-Pipette verwendet, später eine 5, 10 und 20 ccm-Pipette. In der folgenden Tabelle sind die bei den Titrationen erhaltenen Werte zunächst auf eine Einheitspipette von 2 ccm umgerechnet und dann diese wiederum auf eine Einheitskonzentration von $^1/_{20}$ n Jod. Als Konstanten sind stets die Intervallkonstanten angegeben. In der letzten Spalte sind die Geschwindigkeiten berechnet nach der Formel: $G = \frac{d\,x}{d\,t} = k\,(a-x)$[1]).

Tabelle 95.

Autokatalyse
je 2 ccm 25°

t	ccm 0,0514-norm. Jod	k	G
0′	36,80	—	—
89′	35,85	0,00013	0,000122
120′	35,35	0,00019	0,000174
140′	33,40	0,00045	0,00041
160′	32,05	0,00120	0,00102
175′	29,20	0,00280	0,00222
186′	24,90	0,0062	0,00414
196′	18,20	0,0136	0,00750
206′	10,60		
	0,01850-norm. Jod		
212,5′	17,50 = 6,26 ccm	0,024	0,00749
222′	7,70 = 2,79 ccm	0,035	0,00404
226′	5,25 = 1,90 ccm	0,037	0,00221
229′ (5 ccm)	9,90 = 1,43 ccm	0,042	0,00181
233′ „	6,65 = 0,96 ccm	0,043	0,00097

Die Lösung ist zu Anfang intensiv gelb gefärbt, nach dem Zerfall aber farblos. Die Xanthogensäure ist also zweifellos gelb, und nicht, wie Erdmann (S. 2) angibt, farblos.

[1]) Von der wahren Geschwindigkeit unterscheidet sich G noch um den Faktor 0,4343.

Vorlesungsversuche.

Die Zahl der Reaktionen, welche sich zu kinetischen Vorlesungsversuchen eignen, ist gering, und speziell zur Demonstration des Einflusses der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit scheint sich keine der bisherigen Reaktionen zu eignen, sei es, dass sich das Fortschreiten der Reaktionen nicht gut sichtbar machen lässt, dass der Einfluss des Lösungsmittels nicht auffällig genug ist, oder dass die Geschwindigkeiten nicht in dem geeigneten Bereich liegen.

Da nun der Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit des Xanthogensäurezerfalls ausserordentlich gross ist, glaubte ich nach einem Reagens suchen zu müssen, das den Verlauf des Zerfalls zu verfolgen gestattet. Ich fand nach einigem Suchen, dass sich die grüne Färbung des komplexen Kobaltsalzes der Xanthogensäure[1]), das in allen organischen Lösungsmitteln löslich ist, zur qualitativen Verfolgung des Zerfalls verwenden lässt.

Zur Ausführung der Versuche stellt man sich zunächst eine Lösung von Xanthogensäure in Xylol her.

0,8 g Kaliumxanthogenat werden in einem Scheidetrichter in Eiswasser gelöst, ca. 40 ccm Xylol, dann die berechnete Menge verdünnte Schwefelsäure dazugefügt und sofort kräftig geschüttelt. Die Xylolschicht wird abgetrennt, einige Zeit mit Chlorkalcium, dann mit Phosphorpentoxyd geschüttelt und nach dem Abfiltrieren auf 50 ccm aufgefüllt.

Von dieser Lösung, welche bei Zimmertemperatur tagelang haltbar ist, bringt man je 1 ccm in Reagensgläser, fügt je 10 ccm der einzelnen Lösungsmittel und nach den angegebenen Zeiten je 10 ccm einer Lösung von 0,29 g Kobaltnitrat (Hexahydrat) in 100 ccm Alkohol hinzu.

Die Zeitangaben beziehen sich auf eine Zimmertemperatur von ca. 20°, für andere Temperaturen sind die Zeiten um etwa 10% pro Grad zu ändern.

[1]) A. Rosenheim und J. Davidsohn, Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 231 (1904).

Zum Vergleich der Färbung dient eine Mischung mit einem Lösungsmittel, in dem der Verfall langsam verläuft, z. B. Xylol (grün). Ausserdem stellt man sich zum Vergleich eine Lösung von irgend einem Lösungsmittel und Reagens ohne Säurezusatz her (rosa).

Alkohol. Man fügt zum Reagens das Lösungsmittel: Färbung wie in der Vergleichslösung. Sodann fügt man zum Lösungsmittel „sofort" das Reagens: Färbung deutlich schwächer. Bringt man aber das Reagens nach einer Minute zum Lösungsmittel, so tritt überhaupt keine Färbung mehr auf (rosa).

Amylalkohol, Benzylalkohol. Nach einer Minute geringe Färbung, nach zwei Minuten keine Färbung mehr.

Aceton (ganz trocken). Nach einer Minute deutliche Färbung, nach zwei Minuten sehr geringe, nach vier Minuten keine Färbung mehr.

Eisessig (ganz trocken). Nach einer Stunde noch starke Färbung, nach kurzem Aufkochen keine Färbung.

Nitromethan. Nach einer halben Stunde deutliche Färbung, nach kurzem Aufkochen schwache Färbung.

Die in derselben Weise hergestellten Mischungen mit Chloroform, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Äther können während einer Stunde am Rückflusskühler kochen, ohne merkliche Zersetzung zu erleiden. Bei grosser Sorgfalt lässt sich dies sogar mit einer Lösung von Xanthogensäure in ganz trockenem Xylol ausführen, kurzes Aufkochen verträgt diese Lösung ohne weiteres, ganz kurzes Aufkochen sogar eine Lösung in Cymol.

Die Versuche, welche öfters ausprobiert wurden und ohne grosse Mühe auszuführen sind, eignen sich, wie man sieht, sehr gut dazu, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel zu demonstrieren.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol.

Das Molekulargewicht der Xanthogensäure wurde zunächst in Benzol nach der kryskopischen Methode bestimmt. Diese Bestimmung bereitet keine nennenswerten Schwierig-

keiten, denn die Zerfallsgeschwindigkeit der Säure ist bei Zimmertemperatur sowohl, als besonders bei 5°, in Benzol so ausserordentlich klein, dass ein bequemes Arbeiten möglich ist. Es war natürlich unmöglich, etwa die reine Säure abzuwägen, und sie dann zum Lösungsmittel zu geben. Es wurde deshalb eine konzentrierte Lösung in Benzol hergestellt deren Gehalt an Xanthogensäure durch Titration bestimmt war.

Gefrierpunkt des reinen Benzols: 4,225
0,665 g Xanthogensäure
8,325 g Benzol
Gefrierpunkt der Lösung: 3,320
Erniedrigung: 0,905

Mol. gefunden: 120,1
berechnet: **122**

Die Säure hat also in Benzol ein normales Molekulargewicht.

Molekulargewichtsbestimmung in Schwefelkohlenstoff.

Da Schwefelkohlenstoff schon bei 45,7° siedet, und andererseits die Zerfallsgeschwindigkeit der Säure in Schwefelkohlenstoff noch kleiner als in Benzol ist, versuchte ich das Molekulargewicht in Schwefelkohlenstoff nach der ebullioskopischen Methode zu bestimmen. Es ist klar, dass hierzu ausserordentlich grosse Sorgfalt nötig war. Der Schwefelkohlenstoff war absolut rein und ging beim Destillieren innerhalb eines Zehntel Grades über. Sodann musste ausserordentlich schnell gearbeitet werden, da es unmöglich ist, die Lösung längere Zeit zum Sieden zu erhitzen, ohne dass Zerfall eintritt. Die Bestimmung wurde in einem verbesserten Beckmann-Apparat vorgenommen, der in der Zeitschft. f. phys. Chemie **50**, 114 (1905) beschrieben ist. Wie bei der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol, wurde eine konzentrierte Lösung von Xanthogensäure in Schwefelkohlenstoff hergestellt, deren Gehalt an Xanthogensäure titrimetrisch bestimmt wurde.

Da bei dem Apparat der Siedepunkt etwas mit dem Volumen der Lösung variiert, wurde bei verschiedenen Teilstrichen des Apparates (vgl. Ztschr. f. phys. Chem. **50**, 114) der Siedepunkt notiert.

Siedepunkt des reinen CS_2: 3,65 Teilstr. 3,73°
5,50 „ 3,78°

				Mol. gef.	Mol. ber.
0,2883 g Säure	11,41 g CS_2	(3,5 T. Str.)	4,25°	= 118,7	
„ „ „	14,40 „ „	(4,7 „)	4,13°	= 125,1	**122**
„ „ „	16,60 „ „	(5,4 „)	4,09	= 130,7	
0,4805 g „	12,44 „ „	(3,9 „)	4,48	= 124,2	

Die Xanthogensäure hat also auch in Schwefelkohlenstoff ein normales Molekulargewicht.

Theoretischer Teil.

Darstellung und Haltbarmachung der reinen Xanthogensäure.

Die von Zeise hergestellte und beschriebene Xanthogensäure ist weder bei Zimmertemperatur noch in einer Kältemischung haltbar. Sie zerfällt, auch wenn sie noch so sorgfältig getrocknet ist, stets nach einiger Zeit. Trocknet man die Xanthogensäure so, wie es auf Seite 7 beschrieben ist, mit Chlorkalzium, so erhält man keine brauchbaren Resultate. Man konnte erwarten, dass der Zerfall der Säure nach Art einer monomolekularen Reaktion vor sich gehen würde. Bezeichnet man mit dx die Konzentrationsabnahme mit der Zeit dt, und mit A—x die zur Zeit t vorhandene Konzentration des zerfallenden Körpers, dann ist

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x) \text{ oder integriert: } K = \frac{1}{t}(\ln A - \ln(A-x)).$$

Wäre dieses nun der Fall gewesen, das heisst, wäre der Zerfall der Xanthogensäure eine monomolekulare Reaktion, dann hätten die Werte für K innerhalb eines Versuchs konstant bleiben müssen. Ausserdem wäre zu erwarten gewesen, dass die Konstante bei gleicher Temperatur von der Anfangskonzentration unabhängig gewesen wäre. Beides war, wie Tabelle 6 und 7 und Tabelle 8 und 9 zeigen, nicht der Fall. Ehe ich jedoch an die Aufklärung dieser unerwarteten rätselhaften Tatsache ging, überzeugte ich mich erst, dass die erhaltenen Werte überhaupt nicht untereinander vergleichbar waren. Am deutlichsten zeigen das die Versuche in den Tabellen 6 bis 9. Selbst bei gleicher Anfangskonzentration erhielt ich mit verschiedenen Portionen Xanthogensäure, die von einander unabhängig, aber nach derselben Methode hergestellt waren, ganz verschiedene

Resultate. Am drastischsten wird schliesslich die Unreproduzierbarkeit durch die Tatsache bewiesen, dass sich aus den Tabellen 5 und 6 für den Xanthogensäurezerfall ein gebrochener Temperaturkoeffizient ergibt. All diese Ergebnisse zusammen, das Ansteigen der Konstanten während des Versuchs, die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Anfangskonzentration und schliesslich die Unreproduzierbarkeit der Werte überhaupt, erregten den Verdacht, dass hier irgendwelche Komplikationen vorlagen, deren Aufklärung unbedingt nötig war, wenn man überhaupt zu brauchbaren Ergebnissen gelangen wollte. Die Unreproduzierbarkeit der Werte wurde offenbar durch Verunreinigungen hervorgerufen. Als Verunreinigungen aber konnten ja nur Wasser, das vom Chlorkalzium nicht ganz aufgenommen worden war, oder Alkohol und Schwefelkohlenstoff, die während des Auswaschens entstanden waren, vorhanden sein.

Es war kaum anzunehmen, dass der Schwefelkohlenstoff die beobachteten Komplikationen verursachte. Die Annahme, dass die Feuchtigkeit der Xanthogensäure an den letzteren schuld war, glaubte ich auch ausschliessen zu können, da ich immer sehr sorgfältig mit Chlorkalzium trocknete. Auch hätte diese Annahme das Ansteigen der Konstanten während des Versuchs und die Abhängigkeit derselben von der Anfangskonzentration nicht erklären können. Am ehesten war es möglich, dass der entstandene Alkohol all die verwirrten Ergebnisse hervorgerufen hatte. Es musste also, bevor man überhaupt an eine nähere Untersuchung denken konnte, versucht werden, diesen Einfluss auszuschalten. Es bestätigte sich nun im folgenden auch, wie aus Tabelle 12 hervorgeht, dass der Alkohol den Zerfall ganz enorm beschleunigt. Dieses Ergebnis liess die Annahme, dass der beim Zerfall entstehende Alkohol die Unreproduzierbarkeit der Werte hervorrief, fast zur Gewissheit werden. Ich versuchte also, um zu vergleichbaren Werten zu gelangen, die Xanthogensäure nach einem Verfahren herzustellen, bei dem es ausgeschlossen war, dass merkliche Mengen Alkohol in der Xanthogensäure

vorhanden waren. Dies wird mit Hilfe der auf Seite 12 bis 14 beschriebenen Methode erreicht. Sie gestattet nicht nur, die Säure absolut alkoholfrei herzustellen, sondern man kann nach diesem Verfahren das explosive Öl, das bisher niemand länger als einige Minuten rein in der Hand gehabt hatte, bei Zimmertemperatur Wochen, wahrscheinlich Monate lang aufheben.

Ordnung der Reaktion, Katalyse, Zusätze und Autokatalyse.

Ordnung der Reaktion.

Mit dieser reinen Xanthogensäure begann ich nun den ersten Punkt, das Ansteigen der Konstanten innerhalb des Versuchs, aufzuklären.

Hier lagen zwei Möglichkeiten vor: Erstens konnte die Xanthogensäure in organischen Lösungsmitteln assoziiert sein. Es hätte dann ein Fall vorgelegen, wie z. B. in den Untersuchungen von Bredig und Balcom[1]) über den Zerfall der Kamphokarbonsäure und in den Untersuchungen von v. Halban[2]) über den Sulfinsalzzerfall. Jedoch vermutete ich vorerst, dass Assoziation wohl nicht der Grund sein würde; spätere Molekulargewichtsbestimmungen ergaben übrigens, dass die Säure in organischen Lösungsmitteln ein normales Molekulargewicht hat. Auch hätte die Annahme, dass die Säure assoziiert sei, nicht die Tatsache erklärt, dass, wie die Vorversuche aus Tabelle 6 und 7 und Tabelle 8 und 9 zeigen, mit steigender Verdünnung die Konstante abnimmt. Es konnte eben nur, wie ich schon vorhin vermutet hatte, auch hier wieder der Alkohol an dem Steigen der Konstanten schuld sein.

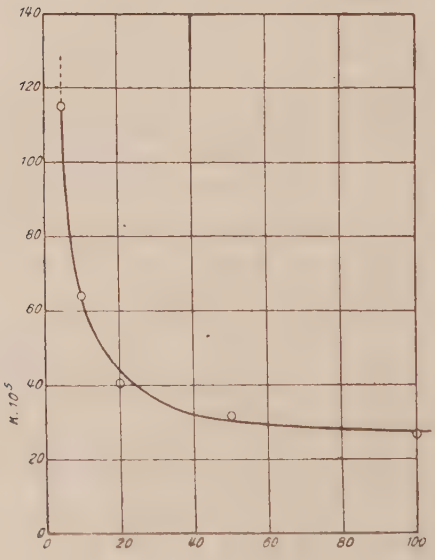
So unwahrscheinlich diese Annahme allen bisher bekannten Tatsachen gegenüber war — ich musste voraussetzen, dass eine Alkoholkonzentration von 0,005 n Alkohol die Geschwindigkeit fast verdreifachte — so versuchte ich

[1]) Bredig und Balcom, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **41**, 740 (1908); Biochem. Ztschr., **6**, 283 (1907).

[2]) H. von Halban, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 719 (1911); vgl. auch E. Wedekind, ebenda, **73**, 118 (1910).

dennoch, zunächst auf Grund dieser Hypothese den Fall aufzuklären. Trägt man in einem Koordinatensystem auf der Abszissenachse die Werte für die Verdünnung und auf der Koordinatenachse die Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ein, so wird bei wachsender Verdünnung die letztere stetig abnehmen, da ja durch die Verdünnung der Alkoholeinfluss stetig kleiner wird. Wir müssen also mit steigender Verdünnung uns immer mehr und mehr einem Grenzwerte nähern. Gelingt es experimentell tatsächlich in dieses Gebiet der Kurve zu gelangen, dann wird kein Ansteigen der ersten drei bis vier Konstanten mehr stattfinden, und die Konstante wird unabhängig von der Anfangskonzentration werden. Bei beiden wird natürlich vorausgesetzt, dass die Reaktion wirklich monomolekular ist. Die dazu nötige Verdünnung wird natürlich unter Umständen so gross, dass es unmöglich ist, mit analytischen Hilfsmitteln den Zerfall zu verfolgen. Bei dem Zerfall in Benzol zeigte sich jedoch bei einer Konzentration von 0,01 n Xanthogensäure, dass ich, wie aus der Kurve hervorgeht, in das Gebiet des fast horizontalen Kurvenastes gekommen war. (Vgl. Kurve 1; hierzu Tabelle 13—20.)

Kurve 1.



Dieser Erfolg bestätigt also die Annahme, dass in den konzentrierten Lösungen durch den entstehenden Alkohol tatsächlich eine autokatalytische Beschleunigung hervorgerufen wird. Dass nur der Alkohol und nicht der entstehende Schwefelkohlenstoff an der Beschleunigung schuld ist, beweisen die Versuche, die in Tabelle 22 und 23 mitgeteilt sind. Weiterhin bestätigt aber die

Tatsache, dass ich in die Gegend des Grenzwertes gelangt war, d. h. dass die Anfangskonstanten übereinstimmten, meine Vermutung, dass der Zerfall der Xanthogensäure eine monomolekulare Reaktion sei. Auch zeigte sich, dass bei den Versuchen in Tabelle 18 die beiden ersten Konstanten innerhalb des Versuchs übereinstimmten. Jedoch ist dieses letztgenannte Kriterium nicht eindeutig. Unter Umständen findet man für Reaktionen, die mit einer bestimmten Formel berechnet sind, konstante Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, ohne dass tatsächlich die Reaktion dem angenommenen Gesetz folgt. In solchen Fällen bleibt zwar innerhalb des Versuchs die Konstante praktisch konstant, sie variiert aber mit der Anfangskonzentration der verschiedenen Lösungen. Solche Fälle sind u. a. von Burke und Donnan[1]), Rivett und Sidgewick[2]) und W. J. Müller[3]) beschrieben worden. Es musste deshalb genau geprüft werden, ob die Konstante unabhängig von der Anfangskonzentration ist. Es zeigt sich zunächst schon, dass die ersten Konstanten für den Zerfall in Benzol und Chloroform bei einer Xanthogensäurekonzentration von 0,02 n und 0,01 n jeweils fast übereinstimmen. (Tabelle 16—20, 59—61.) Da das Arbeiten in so grossen Verdünnungen, wie es im reinen Benzol nötig gewesen wäre, grosse Ungenauigkeiten mit sich bringt, stellte ich diese Versuche in einer Lösung von Alkohol in Benzol an, die an Alkohol 0,174 n war. In diesem Gemisch kann die Xanthogensäurekonzentration bedeutend höher sein als in reinem Benzol. Der während des Zerfalls entstehende Alkohol veranlasst innerhalb des Versuchs kein Steigen der Konstanten, da ja der Alkohol, der von vornherein schon anwesend ist, diesen Einfluss bei weitem übersteigt (Tabellen 24, 25). In einer Lösung von Alkohol in Benzol erhielt ich dann also bei 25° folgende Werte:

---

[1]) K. A. Burke und G. F. Donnan, Journ. Chem. Soc. **85**, 555 (1904).

[2]) O. Rivett und v. Sidgewick, ebenda, **97**, 752 (1910).

[3]) W. J. Müller, Ber. Deutsch. Chem. Ges., **43**, 2609 (1910).

0,1 n 0,00332 [1])
0,05 n 0,00295
0,02 n 0,00275.

Wendet man hierauf die von van't Hoff[2]) zuerst aufgestellte Formel von der Form

$$n = \frac{\frac{dC_1}{dt} - \log \frac{dC_2}{dt}}{\log C_1 - \log C_2}$$

an, wobei $\frac{dC_1}{dt}$ und $\frac{dC_2}{dt}$ die Geschwindigkeiten, C_1 und C_2 die Konzentrationen und schliesslich n die Ordnung der Reaktion bedeuten, so erhält man für n folgende Werte:

1,06
1,20
1,20
1,15.

Die Werte für n sind den Tabellen 24 bis 26 entnommen.

Der Zerfall der Xanthogensäure ist also eine monomolekulare Reaktion.

Zusätze.

Wenn es auch nicht der Zweck meiner Untersuchungen war, die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von Lösungsmittelgemischen zu studieren, so führte mich die Frage über den Einfluss des Alkohols in Benzol doch dazu, Versuche über die Wirkung der verschiedensten Zusätze zu Benzol resp. zu den andern untersuchten Lösungsmitteln anzustellen. Wenn die Annahme über den Einfluss geringer Alkoholmengen, die ich zu Anfang meiner Versuche machen musste (S. 50), auch sehr gewagt erscheinen mochte, so haben meine weiteren Versuche jedoch diese nachträglich aufs Beste bestätigt. Schon geringe Zusätze von Alkohol zu Benzol beschleunigen die Reaktion ausserordentlich.

[1]) Dieser Wert ist scheinbar schon von dem entstehenden Alkohol beeinflusst und dürfte etwas zu hoch sein; cfr. Tabelle 24.

[2]) Van't Hoff, Études, 87, (1884).

(Tab. 45—50.) In einer Benzol-Alkoholmischung, die an Alkohol 0,01 n ist, ist die Zerfallsgeschwindigkeit viermal grösser als in reinem Benzol. (Tab. 48.) Es liegt hier ein Effekt vor, wie er ähnlich bei einem organischen Körper und in organischen Lösungsmitteln noch nie beobachtet worden ist. Der Effekt wird vielleicht etwas anschaulicher, wenn man bedenkt, dass aus obigen Zahlen folgende Tatsache hervorgeht: Sechs Tropfen Alkohol auf einen Liter Benzol erhöhen die Geschwindigkeit des Zerfalls ungefähr auf das vierfache!

Gleichgültig wie man über die Frage denken mag, ob reine Lösungsmittel als Katalysatoren im Sinne Ostwalds[1]) aufzufassen sind oder nicht, so wird man einen derartig starken Einfluss so kleiner Zusätze wohl unbedenklich als einen katalytischen bezeichnen können.

Über die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Alkoholkonzentration habe ich Versuche bei 4,7° und 25° angestellt. Aus beiden Versuchsreihen, welche ich unten zusammengestellt habe, geht hervor, dass die Abhängigkeit nicht durch eine einfache Funktion dargestellt werden kann. Sie ist nicht linear, und lässt sich nur durch eine komplizierte Exponentialfunktion mit mehreren Konstanten ausdrücken.

Tabelle 96.[2])

Mischungsreihe Benzol-Alkohol	25°
reines Benzol	0,0000068
$^1/_{100}$ n	0,0000274
$^1/_{50}$ n	0,000058
$^1/_{4,7}$ n	0,000294
$^1/_2$ n	0,0251
1 n	0,0423

Tabelle 97.[2])

Mischungsreihe Benzol-Alkohol	4,7°
reines Benzol	0,00000123
$^1/_{100}$ n	0,0000065
$^1/_{50}$ n	0,0000110
$^1/_{10}$ n	0,000295
$^1/_{4,7}$ n	0,00084
$^7/_{10}$ n	0,0053
1 n	0,0073
2 n	0,0183

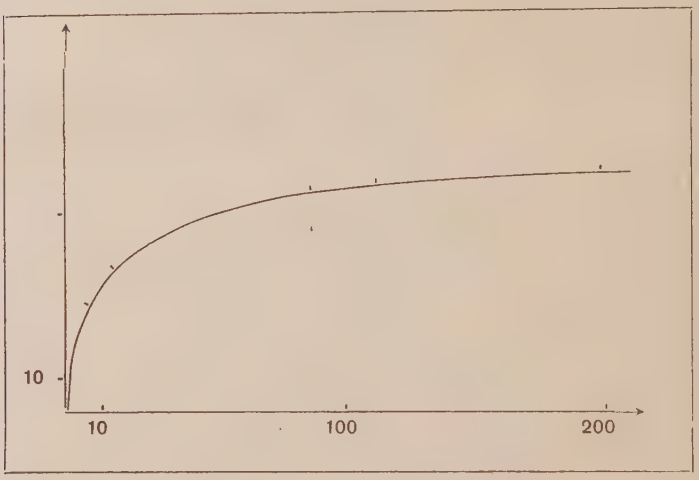
Relativ einfach lässt sich jedoch die Abhängigkeit graphisch darstellen, wenn man in einem Koordinatensystem auf der Y-Achse die Logarithmen der Zerfallskon-

[1]) Vortrag über Katalyse, Leipzig (Hirzel) 1903.

[2]) Vgl. Tabelle 45—50.

stanten und auf der X-Achse die Alkoholkonzentration aufträgt. Man erhält dann z. B. für die bei 25° gefundenen Werte folgende Kurve.

Kurve 2.



Ausserordentlich interessant ist der Einfluss, den alle hydroxylhaltigen Zusätze auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Säure in Benzol ausüben. Sie alle beschleunigen den Zerfall mehr oder weniger.

Tabelle 98.[1])

Benzol mit Zusätzen

		25°
Äthyl-Alkohol	1/5 n	0,0030
Methyl-Alkohol	„ n	0,0028
Propyl-Alkohol	„ n	0,0023
Eisessig	„ n	0,00021
Triphenylcarbinol	„ n	0,000031
Aceton	„ n	0,000060
Aceton 3 n	„ n	0,0053
Tribromphenol	„ n	0,000015

Ich möchte hier vor allem auf die eigenartige Erscheinung hinweisen, dass Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol denselben Effekt haben. Während sonst die Grösse derartiger Einflüsse von Verbindungen, die einer homologen Reihe angehören, eine

[1]) Vgl. Tab. 51—57.

Funktion ihres Molekulargewichtes ist[1]), scheint dies hier nicht der Fall zu sein. Obgleich jedoch, wie gesagt, die Zerfallsgeschwindigkeit durch die angeführten Alkohole fast gleich beeinflusst wird, ist der Zerfall der Säure in den reinen Alkoholen verschieden schnell. Ein Handversuch mit Amylalkohol (vgl. Seite 46) belehrte mich, dass in diesem der Zerfall langsamer vor sich geht als im reinen Äthylalkohol.

Man sieht aus diesen Beispielen wieder, dass es durchaus falsch ist, Beobachtungen, die man an Lösungsmittelgemischen gemacht hat, ohne weiteres auf die reinen Lösungsmittel zu übertragen[2]).

In Chloroform bewirken die Alkoholzusätze dieselbe grosse Beschleunigung wie in Benzol. So z. B. wird durch einen Zusatz von 0,2 n Alkohol zu Chloroform, die Zerfallsgeschwindigkeit auf das 500fache erhöht. (Tab. 63.) Aus experimentellen Gründen habe ich darauf verzichtet, den Alkoholeinfluss in Schwefelkohlenstoff zu studieren. Es ist zu erwarten, dass in diesem Lösungsmittel, in welchem die Xanthogensäure am langsamsten zerfällt, der beschleunigende Effekt des Alkohols noch viel grösser sein wird.

Weiterhin untersuchte ich den Einfluss der verschiedensten Zusätze in Äther und erhielt hierbei ganz unerwartet interessante Resultate. Zunächst beschleunigt der Zusatz von Wasser den Zerfall ausserordentlich, und zwar geht aus der Tabelle 78 hervor, dass ein Zusatz von $^1/_{10}$ n Wasser die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante ungefähr auf das 50fache erhöht. Folgende Tabelle zeigt, dass die Beschleunigung der Wasserkonzentration proportional ist.

Tabelle 99.[3])

Mischungsreihe Äther - Wasser

	k_0
reiner Äther	0,000074
$^1/_{50}$ n H_2O	0,00075
$^1/_{10}$ n H_2O	0,00170
$^1/_5$ n H_2O	0,00380

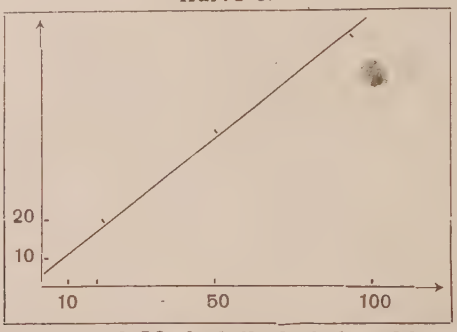
[1]) Vgl. z. B. C. Tubandt, Habilitationsschrift, Leipzig. p. 21.

[2]) Vgl. H. v. Halban Ztschrft. f. phys. Chemie 77, 719 (1911).

[3]) Vgl. Tab. 78—80.

Trägt man in einem Koordinatensystem auf der X-Achse die Konstanten, die Normalitäten auf der Y-Achse ein, so erhält man eine gerade Linie:

Kurve 3.



Auch Äthyl- und Methylalkohol beschleunigen, wenn auch entsprechend weniger wie Wasser, den Zerfall in Äther (Tabelle 81, 82).

Am überraschendsten war jedoch das Ergebnis, dass Zusätze von Säuren die Zerfallsgeschwindigkeit ausserordentlich erhöhen. Macht man eine Ätherlösung durch Zusatz von Schwefelsäure $^1/_{10}$ n in Bezug auf diese, so wird die Konstante ungefähr verzehnfacht. (Tabelle 83).

Dieses Ergebnis war so unerwartet, dass ich erst noch einige Versuche anstellte, die einwandfrei bewiesen, dass tatsächlich die Schwefelsäure diese Beschleunigung verursachte. Es wäre ja möglich gewesen, dass der durch den Zerfall der Xanthogensäure entstehende Alkohol mit der Schwefelsäure einen Ester bildete, und dass das hierbei entstehende Wasser den Zerfall beschleunigte. Das hätte sich aber dadurch anzeigen müssen, dass die Konstanten innerhalb eines Versuchs anstiegen. Wie Tabelle 83 zeigt, ist dies nicht der Fall. Es ist ja auch von vornherein nicht zu erwarten, dass in dem untersuchten Falle eine so schnelle Esterbildung eintritt. Übrigens beweist mein Versuch in Tabelle 85, dass selbst nach einem Tage noch keine merkliche Esterbildung eingetreten war. Ich habe in Äther äquivalente Mengen absolut trockener Schwefelsäure und trockenen Alkohol zusammengegeben und in dieser Mischung den Zerfall der Xanthogensäure sofort verfolgt. Die andere

Mischung blieb einen Tag stehen. Dann war zu konstatieren, dass in dieser Mischung der Zerfall gerade so gross war, wie in der ersten. Wenn aber durch die Esterbildung Wasser entstanden wäre, dann hätte die Konstante erheblich grösser sein müssen. (Tabelle 84 u. 85.) Sowohl Essigsäure als auch vor allen Dingen Salzsäure rufen ebenfalls eine Beschleunigung hervor. Die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Salzsäurekonzentration scheint linear zu sein (Tabelle 86, 87). In den beobachteten Fällen haben wir es augenscheinlich mit einer Katalyse durch undissoziierte Säuren zu tun, ähnlich wie dies bei dem von Tubandt[1]) studierten Falle der Menthoninvertierung der Fall war. Dafür, dass die Beschleunigung durch die undissoziierten Säuren erfolgt, spricht erstens die geringe elektrolytische Dissoziation der in Äther gelösten Stoffe, zweitens steht die Grösse des Einflusses der zugesetzten Säuren (Tabelle 83—87) in gar keinem Zusammenhang mit der Stärke der Säuren.

In Nitrobenzol wurde nur qualitativ der Einfluss des Wassers studiert und gefunden, dass die Zerfallsgeschwindigkeit der Säure in Nitrobenzol durch Wasserzusatz ausserordentlich beeinflusst wird. (Tab. 72, 73.) Schliesslich sei noch auf den in Tabelle 93 mitgeteilten Versuch hingewiesen. Aus ihm geht hervor, dass die Geschwindigkeit in einer Alkohol-Wassermischung, welche 25 % Wasser enthält, kaum grösser ist als in reinem Alkohol. Da, wie oben gezeigt wurde, ein Wasserzusatz zu Äther den Zerfall bedeutend mehr beschleunigt als ein äquivalenter Alkoholzusatz, so wäre zu erwarten gewesen, dass ein Wasserzusatz zu Alkohol den Zerfall ebenfalls merklich beschleunigen würde. Auf die theoretische Bedeutung dieser Tatsache werde ich später noch eingehen.

Autokatalyse.

Durch die Möglichkeit, den Zerfall einer normalen Xanthogensäurelösung in Benzol quantitativ verfolgen zu können, ist es mir gelungen, nicht nur Klarheit über den

[1]) Tubandt, Liebigs Ann. **354**, (259) (1907).

Zerfall der reinen Xanthogensäure zu erhalten, sondern wohl zum ersten Male überhaupt ist der Gang eines autokatalytischen Zerfalls eines organischen Körpers in einem organischen Lösungsmittel verfolgt worden. Wenn in dem System $A = B + C$ einer der entstehenden Körper beschleunigend auf den Zerfall wirkt, dann wird nach Ostwald[1]) die gewöhnliche Geschwindigkeitsgleichung $\frac{dx}{dt} = k\,(A-x)$ übergehen in die Form

$$(1) \qquad \frac{dx}{dt} = (k + k_2 x)\,(A-x)$$

Vorausgesetzt ist hiebei allerdings, dass die Geschwindigkeit mit der Konzentration des entstehenden, beschleunigenden Körpers linear wächst. k_1 bedeutet dann die Geschwindigkeitskonstante, welche der Reaktion ohne katalytische Beschleunigung zukommt und k_2 drückt, wie oben schon erwähnt wurde, die von dem entstehenden Katalysator herrührende Beschleunigung aus. Integriert erhält man dann die Gleichung:

$$\int \frac{dx}{dt} = \int (k_1 + k_2 x)\,(A-x),$$

$$(2) \qquad \frac{1}{k_1 + k_2 A} \ln \frac{k_1 x + k_1}{k_2 (A-x)} = t + \text{konst.}$$

oder für $\begin{pmatrix} x = o \\ t = o \end{pmatrix}$ $t = \frac{1}{k_1 + k_2 A} \ln \frac{A(k_2 + k_1)}{k_1 (A-x)}$

Wird in dieser Gleichung $k_2 = 0$ gesetzt, so geht sie in die gewöhnliche Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung über. Betrachtet man die Differentialgleichung (1), so ist aus ihr schon leicht ersichtlich, dass nicht, wie in der gewöhnlichen Gleichung erster Ordnung die rechte Seite mit wachsendem x stetig kleiner werden wird; (A—x) wird allerdings, wie immer, ständig abnehmen, k_1 und k_2 bleiben ebenfalls konstant, x aber wird jedoch zunehmen.

[1]) W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie II. 2. 263.

Der Ausdruck $\frac{dx}{dt}$ wird also einmal durch ein Maximum gehen.

Differenziert man (1) nochmals nach x, so ergibt sich nach Ostwald für dieses Maximum der Ausdruck

$$x_m = \frac{k_2 A - K_1}{2 k_2} \quad (3).$$

Wir werden aber auch, wie leicht zu sehen ist, nur dann eine wirkliche Autokatalyse wahrnehmen, wenn der Wert von k_2 grösser ist als die Geschwindigkeit, welche der nichtkatalytischen Reaktion zukommt. Ist die letztere Bedingung, nämlich $k_1 < k_2 A$, erfüllt, dann wird die Geschwindigkeits-Zeitkurve ein deutliches Maximum zeigen. Die Konzentrationszeitkurve wird dementsprechend einen Wendepunkt haben.

Die Formeln (1), (2) und (3) sind jedoch nicht ohne weiteres auf den von mir studierten Fall anwendbar. Zunächst ist zu bedenken, dass in einer Lösung gearbeitet wurde, die an Alkohol schon von vorneherein 0,01 n war. (Vgl. S. 44.) Infolgedessen geht die Gleichung (1) über in die Formel.

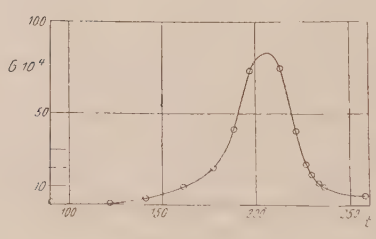
$$(3) \qquad \frac{dx}{dt} = \left\{k_1 + k_2 (B + x)\right\} (A - x).$$

Der Verlauf der Kurve, das Auftreten eines Maximums, kurzum all die Erörterungen, welche eben angestellt waren, werden im Prinzip davon nicht berührt. Ehe ich jedoch darauf eingehe, diese theoretischen Betrachtungen auf den von mir untersuchten Fall anzuwenden, sei an der Hand der Gleichung (2) zunächst einmal erläutert, weshalb die Versuche in reinem Benzol ohne Alkoholzusatz so ausserordentlich schwer reproduzierbar waren. Nimmt man an, dass die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Alkoholkonzentration zwischen 0 und 0,02 n, wie es ja in der Tat auch nahezu der Fall ist, linear sei, dann erhält man aus den oben gewonnenen Daten[1]) für k_2 den Wert 0,0027. Setzt man nun voraus, dass die reine Lösung von vorneherein ein klein wenig

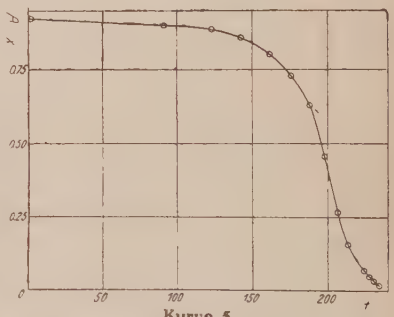
[1]) Vgl. S. 55, Tab. 96 und 97.

Alkohol enthält z. B. 0,001 n, 0,002 n, 0,005 n ist, dann erhält man aus Gleichung (2) die entsprechenden Werte für t. In der Lösung werden einmal nach 280 Minuten, das anderemal nach 389 Minuten und schliesslich nach 555 Minuten 10 % der zugesetzten Xanthogensäure zersetzt sein, d. h. mit a. W. die Inkubationszeiten werden je nach dem Alkoholgehalt der verschiedenen Lösungen sehr verschieden lang sein. Wir sehen also, dass wir auf Grund der Formel wenigstens qualitativ dieselben Resultate bekommen wie unsere Versuche ergeben. (S. 43, Tab. 94.)

Setzt man von vorneherein etwas Alkohol zu, dann kann man die Schwankungen beseitigen und die Kurve in den verschiedensten Punkten festlegen. In nebenstehenden Figuren ist auf den X-Achsen das einemal die Geschwindigkeit[1]), das anderemal die Konzentration, auf der Y-Achse die Zeit eingetragen. Für einen autokatalytischen Vorgang, wie den Zerfall der Xanthogensäure aber, erhält man die Kurve 4, welche durch ein Maximum geht, und Kurve 5, welche einen Wendepunkt hat.



Kurve 4.



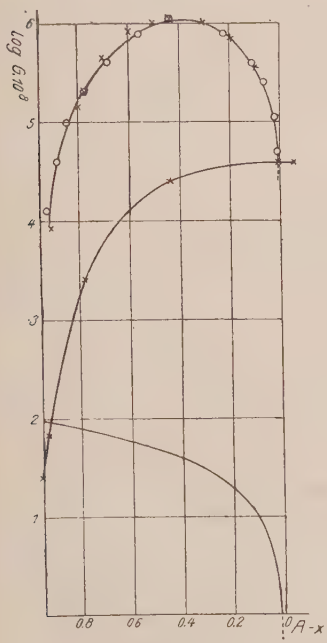
Kurve 5.

Es wäre nun ja wohl das Nächstliegende gewesen, die von Ostwald aufgestellten Gleichungen, mit denen er ohne weiteres das Maximum berechnet, für den von mir studierten Fall anzuwenden. Jedoch kann man das nur dann tun, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit der Konzentration des entstehenden Katalysators steigt. Auf Seite 55 ist

[1]) Die Geschwindigkeit ist mit $\frac{10^2}{5}$ multipliziert, A — x ist mit 3 multipliziert, t ist mit $\frac{1}{2}$ multipliziert.

nun aber ausgeführt, dass die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Alkoholkonzentration nur durch eine komplizierte Exponentialgleichung wiedergegeben werden könnte. Ich hätte zunächst diese Exponentialgleichung ermitteln und wie nötig integrieren müssen. Abgesehen davon, dass hiebei ziemlich schwierige Rechnungen auszuführen gewesen wären, ergab schon eine nähere Überlegung, dass zur Lösung der Gleichung ziemlich viel empirische Werte nötig waren.

Ich versuchte die Aufgabe deshalb auf einem anderen nämlich graphischem Wege zu lösen. Zunächst verwendete ich nicht die Werte selbst, sondern stets die Logarithmen derselben. Sodann betrachtete ich nicht die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Zeit, sondern in Abhängigkeit von der herrschenden Alkoholkonzentration. Es ergibt sich dann für den Logarithmus der Geschwindigkeit in seiner Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration — beides in $^1/_{100}$ Normalitäten ausgedrückt — nebenstehende Kurve; auf der X-Achse ist die Alkoholkonzentration aufgetragen, auf der Y-Achse, der Wert log v. 10[8] [1]).



Kurve 6.

Diese Kurve muss man aber auch graphisch konstruieren können aus einer Kurve, welche die Abhängigkeit des Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in Benzol von der Alkohol-

[1]) Ich habe diesen Ausdruck gewählt, damit die Kurve bequem zu zeichnen ist. v bedeutet die Geschwindigkeit. Für Kurve 6 ist für x = o, der Wert für y genommen, der einer Konz. von $^1/_{100}$ n Alkohol entspricht, da ja, wie erwähnt, die verwendete benzolische Lösung auch an Alkohol $^1/_{100}$ n ist. (cf. P. 42.)

konzentration und einer Kurve, welche den Verlauf von log (A—x) in Abhängigkeit von x wiedergibt. Diese sind in Kurve 6 eingetragen, und zwar ist auf der Y-Achse, das einemal log $k.10^6$, — aus der Tabelle 96 entnommen — in Abhängigkeit von x, und das anderemal log $(A—x).10^2$ ebenfalls in Abhängigkeit von x eingetragen. Addiert man diese beiden letzteren Kurven, dann muss man die Geschwindigkeitskurve für die Autokatalyse erhalten, denn es ist

$$\log v.\ 10^8 = \left\{ \log\ (A—x).10^2 + \log\ k.10^6 \right\}$$

In Fig. 6 bedeuten die Kreuze die Punkte, welche tatsächlich im Verlauf des autokatalytischen Zerfalls gefunden wurden. Die Kreise sind Punkte, welche durch Addition der beiden oben besprochenen Kurven erhalten wurden. Selbstverständlich musste bei der Kurve, welche durch den Logarithmus k in der Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration wiedergegeben wird, sehr viele Punkte interpoliert werden, da nicht allzuviel Werte empirisch bestimmt wurden. Die Punkte in der Geschwindigkeitskurve, welche aus tatsächlich gefundenen Punkten der Kurve konstruiert worden sind, sind mit einem Kreuz in einem Kreise gezeichnet. Wie man sieht, decken sich beide Kurven, die aus den berechneten Werten erhaltenen und die aus den Kurven konstruierten, vollkommen.

Die Ergebnisse, die man aus diesen Untersuchungen über den Zerfall der Xanthogensäure in Benzol erhält, lassen sich ohne weiteres auf den Zerfall reiner Stoffe übertragen. Ausserordentlich oft begegnet man derartigen autokatalytischen Zerfallserscheinungen. Die Einwirkung der reinen Salpetersäure auf Metalle, der Zerfall der Äthylschwefelsäure, und nicht zuletzt die Selbstzersetzung des Cellulosenitrats und anderer Sprengstoffe zeigen, dass die Autokatalyse eine nicht geringe Rolle in der Technik und der präparativen Chemie spielt.

Solche Stoffe werden im allgemeinen, wenn sie ganz rein sind, wie man sagt, haltbar sein, und die Haltbarkeitsperiode wird umso länger dauern, je reiner die Substanz

ist. Entweder wird nun die Substanz so rein sein, dass nach menschlichem Ermessen niemals eine Zersetzung stattfindet, oder aber man wird solche Substanzen dadurch haltbar zu machen suchen, dass man einen Körper hinzufügt, der den entstehenden Katalysator bindet. Ersteres erreicht man z. B. in der Pulverfabrikation dadurch, dass man die Schiessbaumwolle wie Ostwald[1]) nach Rosnocki[2]) erwähnt, wochenlang in fliessendem Wasser wäscht. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wird dann bei 70° so klein, dass selbst nach 30stündigem Erhitzen, noch keine Zersetzung eintritt. Hat jedoch einmal die Zersetzung begonnen, dann führt sie schon nach kurzer Zeit zur Explosion.

Dasselbe ist bei der Xanthogensäure der Fall. Nur ist die Zerfallsgeschwindigkeit der auch noch so reinen Xanthogensäure schon immerhin ziemlich gross. Man wird deshalb reine Xanthogensäure schon bei 20° nur relativ kurze Zeit aufbewahren können. Ist ein auch noch so kleiner Bruchteil von Alkohol in ihr enthalten, dann wird die Zersetzung eingeleitet und schon nach kurzer Zeit erfolgt ein explosionsartiges Aufkochen.

Nach dem von mir ausgearbeiteten Verfahren konnte ich mit der Phosphorpentoxydtrocknungsmethode den oben erwähnten zweiten Fall realisieren.

Temperaturabhängigkeit der Reaktion.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur wurde zum erstenmal von van't Hoff[3]) theoretisch diskutiert. Er zeigte, dass den Anforderungen der Thermodynamik in erster Annäherung die Formel

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B \text{ entspricht.}$$

Integriert man diesen Ausdruck, so erhält man eine Formel, welche drei Konstante, beziehungsweise für die Temperaturabhängigkeit von k_1 zwei Konstante enthält.

[1]) W. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie (2. Aufl.) Bd. II **1**, 268.
[2]) Geschichte der Explosivstoffe.
[3]) Van't Hoff Studien der chem. Dynamik (1896) 126.

Abgesehen davon, dass es sehr mühsam ist, mit einer derartig komplizierten Formel zu rechnen[1]), werden in den meisten Fällen nicht genug empirisch gefundene Werte, die sich über ein grösseres Temperaturintervall erstrecken, vorliegen. Andererseits besagt es natürlich nicht viel, wenn innerhalb eines engen Temperaturintervalls die Werte bestimmt und dann zur Interpolation benutzt werden. In diesem Falle wird eine vielkonstantige Formel meistens die Abhängigkeit mit einiger Genauigkeit wiedergeben[1]).

Fast ausnahmslos wird die Formel in der vereinfachten Gestalt angewendet, indem entweder A oder $B = 0$ gesetzt wird. Die erste ist die sogenannte Berthelotsche, die zweite die sogenannte Arrheniussche[2]) Gleichung. Letztere gilt, wie vor allem von Halban[3]) betont hat, für ausserordentlich viele Reaktionen. (Eine Zusammenstellung findet sich bei von Halban).[3]) Die Berthelotsche Formel ist bisher noch wenig angewandt worden und hat anscheinend nur für wenige Reaktionen Gültigkeit.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen kann man sagen, dass es Reaktionen gibt, die der Arrheniusschen Formel folgen, und solche, die es nicht tun. Die Berthelotsche, die dann natürlich für die ersteren nicht gilt, stimmt meistens nicht. Nichtsdestoweniger wird häufig die Gültigkeit der Formel angenommen, wenn, wie üblich der sogenannte Temperaturkoeffizient d. h. $\frac{k(t+10)}{kt}$ bestimmt, und dann mit diesem willkürlich nach oben oder unten extrapoliert wird. Da aber nun, wie von Halban[3]) gezeigt hat, die meisten Reaktionen der Arrheniusschen Formel folgen, hat diese Art, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, keinen Sinn.

Um entscheiden zu können, welchem Gesetze eine Reaktion folgt, ist es nötig, das Studium der Temperaturabhängigkeit über ein ziemlich grosses Temperaturintervall auszudehnen. Durch zwei Punkte kann man selbstver-

[1]) Reicher, Liebigs Ann. **232**, 111 (1856).
[2]) S. Arrhenius Ztschr. f. phys. Chem. **4** 226 (1880).
[3]) H. von Halban, Habilitationsschrift Würzburg (1909).

ständlich jede Art von Kurve legen, und es ist für die Entscheidung der Frage, welcher Formel die Reaktion folgt, ausserordentlich wichtig, dass man möglichst viele Kurvenpunkte festlegt. Die ersten Untersuchungen in der Richtung wurden von van't Hoff[1]) angestellt. Er studierte den Zerfall der Dibrombernsteinsäure in Wasser und die Umwandlungsgeschwindigkeit der Chloressigsäure in Glykolsäure in wässeriger Lösung. Die Untersuchungen erstrecken sich zwar über ziemlich grosse Temperaturintervalle, sind aber sonst experimentell relativ unzureichend. Sodann verfolgte von Halban[2]) eine Reaktion in Lösungen zum ersten Male wieder über ein Intervall von 25° bis 100° und fand für diese die Arrheniussche Formel bestätigt. Da also bisher nur wenig Reaktionen in Bezug auf ihre Temperaturabhängigkeit wirklich systematisch d. h. über ein grösseres Temperaturintervall untersucht wurden, habe ich den Zerfall der Xanthogensäure über das Intervall von 5° bis 65° verfolgt. (Tab. 27 — 40). Wie im experimentellen Teil schon erwähnt wurde, wurde eine Lösung von Xanthogensäure in Benzol benutzt, die an Alkohol 0,174 n war. Wie vorn schon ausgeführt ist, ist zunächst eine Korrektur der Konstanten nötig (vgl. Seite 23 und 24). In folgender Tabelle sind in der ersten Reihe die Temperaturen angegeben, bei welchen gearbeitet wurde, in der zweiten die gefundenen Konstanten und in der dritten die korrigierten Werte. In der vierten Spalte ist dann das aus je zwei aufeinanderfolgenden Konstanten nach der Arrheniusschen Formel berechnete A angegeben. Mit dem Mittel aus all diesen Werten von A sind dann von 15° aus die Konstanten nach oben und unten nach der genannten Formel berechnet. (Fünfte Spalte).

Tabelle 100.

Benzol-Alkohol 0,174 n

	k gef.	k korr.	A gef.	k ber.
65°	0,0193	0,0209	—	0,0218
55°	0,0124	0,0133	2175	0,0138
45°	0,0080	0,0084	2084	0,0085
35°	0,00480	0,0048	2380	0,0050

[1]) H. Van't Hoff. Studien zur chem. Dynamik (1896) 131 u. 134.
[2]) H. von Halban, Habilitationsschrift Würzburg (1909).

	k gef.	k korr.	A gef.	k ber.
25°	0,00291	0,00291	2000	—
15°	0,00165	0,00165	2099	0,00161
4,7°	0,00084	0,00081	2472	0,00086
		mittleres A: 2201		

Wie man sieht, wird für die studierte Reaktion die Temperaturabhängigkeit durch die Arrheniussche Formel sehr gut wiedergegeben.

Über die Grösse der Temperaturabhängigkeit lässt sich theoretisch nichts voraussagen. Es kommen hier die Überlegungen in Betracht, die von Halban in seiner Habilitationsschrift anstellt und vor allem die Ableitungen von M. Trautz[1]).

Der Zerfall der Xanthogensäure führt zu einem, wenn auch unmessbar weit nach rechts verschobenem Gleichgewicht. Durch Temperaturerhöhung aber wird ein Gleichgewicht nach der Seite des Vorganges, bei welchem Wärme absorbiert wird, hier also nach links[2]), verschoben. Es muss also die Reaktion, welche Wärme absorbiert, von der Temperaturerhöhung stärker beeinflusst werden als die, welche Wärme entwickelt. Für die beiden Reaktionen, welche zu einem Gleichgewicht führen, kann man also sagen, dass die exotherme weniger, die endotherme mehr von der Temperaturerhöhung beeinflusst wird. Ausgehend nun von der Tatsache, dass die bisher beobachteten Temperaturabhängigkeiten chemischer Reaktionen sich nur innerhalb enger Grenzen bewegen, hält es von Halban für wahrscheinlich, dass endotherme Reaktionen auch im allgemeinen eine grössere Temperaturabhängigkeit zeigen werden, als exotherme. (Vgl. auch die theoretischen Erörterungen von M. Trautz[3]) über diese Frage.)

Nach diesen Überlegungen wäre also zu erwarten, dass die Temperaturabhängigkeit des Xanthogensäurezerfalls ziemlich klein sein würde. Nun wäre es aber andererseits nach anderen Erwägungen von v. Halban wahrscheinlich gewesen, dass der Xanthogensäurezerfall eine grosse Tem-

[1]) M. Trautz, Ztschr. f. phys. Chem. **66**, 496 (1909).

[2]) Vgl. hierzu die Formel auf S. 1.

[3]) M. Trautz, Ztschr. f. phys. Chem. **66**, 496 (1909) **67**, 93 (1909).

peraturabhängkeit gezeigt hätte. An der Hand vieler Beispiele zeigte letzterer, dass fast alle bisher untersuchten monomolekularen Reaktionen ausserordentlich stark von der Temperatur abhängig sind. Auch die meisten monomolekularen Reaktionen, die in der jüngsten Zeit studiert wurden, bestätigen diese Regel.[1])

Inzwischen hat M. Trautz diese empirisch gefundene Regel auch theoretisch abgeleitet.

Der Zerfall der Xanthogensäure bot nun offenbar Gelegenheit zu entscheiden, welcher von den beiden Einflüssen überwiegt. Aus der Tabelle 100 geht hervor, dass der Zerfall von der Temperatur bedeutend weniger stark abhängt, als es von einer monomolekularen Reaktion hätte erwartet werden können.

Es scheint sich also hier mehr der Einfluss geltend zu machen, der durch den exothermen Verlauf bedingt wird.

Lösungsmittel und Reaktionsgeschwindigkeit.

Seit den umfassenden Untersuchungen Menschutkins[2]) über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel bis zu den jüngsten Untersuchungen von v. Halban[3]), Dimroth[4]), K. H. Meyer[5]) und Freundlich[6]) u. a. haben die Anschauungen über die Rolle des Mediums verschiedene Wandlungen durchgemacht. Die älteste Theorie, die schon von Menschutkin mit Vorbehalt angedeutet, von Wislicenus[7]) und Walden[8])

[1]) B. Patterson u. Mc. Millen, Journ. of. the Chem. Soc. London **93**, 104 (1908). M. van Dam, J. H. Aberson Rec. des Pays-Bas, **19**, 318 (1900). Gran u. Masson, Journ. of. the Chem. Soc. London **97**, 203 (1910). Freundlich u. Richards Ztschr. f. phys. Chem. **76**, 79 (1911). **79** (681) 1911.

[2]) Menschutkin. Ztschr. f. phys. Chem. I **611** (1887) **6**, 41 (1890) und spätere Arbeiten.

[3]) H. von Halban, ebenda. **67**, 129 (1909).

[4]) Dimroth, Liebigs Ann. **335**, 176 (1904) und spätere Arbeiten.

[5]) K. H. Meyer, ebenda. **380**, 212 (1910).

[6]) Freundlich und M. Richards Ztschft. f. phys. Chem. **71**, 681 (1912).

[7]) Wislicenus, Liebigs Ann. **291**, 176 (1896).

[8]) Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **61**, 633 (1908), Rivista di Scienza **1** (1907).

aufgestellt wurde, besagt, dass Reaktionsgeschwindigkeit und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels symbat[1]) sind.

In seinen Arbeiten über die Isomerie des Formylphenylessigesters glaubte Wislicenus diese Theorie bestätigt zu finden. Bald erschienen jedoch Untersuchungen, welche zeigten, dass die Theorie nicht allgemein zutreffe. Dimroth[2]) untersuchte die Isomerie von Triazolderivaten und kam auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Ergebnis, dass in der Form, wie Wislicenus[3]) die Theorie aufgestellt hatte, sie nicht mehr haltbar ist. Er schreibt:

„Nach den derzeitigen Kenntnissen scheint zwischen der dissoziierenden Kraft der Lösungsmittel und ihrer Fähigkeit, tautomere Substanzen zu isomerisieren, eine Relation zu bestehen. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden. Bei den meisten der bis jetzt studierten Verbindungen ist die Umlagerungsgeschwindigkeit in gut dissociierenden Medien, Wasser, Alkohol usw. am grössten und nimmt im allgemeinen in derselben Reihenfolge ab, wie die dissoziierende Kraft abnimmt. Bei einer zweiten Gruppe von Verbindungen aber ist die Umlagerungsgeschwindigkeit in gut dissoziierenden Medien am kleinsten und steigt mit abnehmender Dielektrizitätskonstante an."

Während also Dimroth damals noch einen Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und Reaktionsgeschwindigkeit annahm, stellten Michael und Hibbert[4]) im Anschluss an ihre Arbeit über die Tautomerie des Dibenzoylmethans und des Diacetbernsteinsäureesters fest, dass für diese Reaktion überhaupt keine Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit einerseits und Dissoziationskonstante, Assoziationsfaktor und Verdampfungswärme des Lösungsmittels andererseits bestehen.

[1]) Vgl. hierzu Luther, Ztschr. f. Elektrochem. **12** (97) 1906.

[2]) Dimroth, Liebigs Ann. **335**, 1 (1904).

[3]) Bis vor kurzer Zeit wurde die Wislicenussche Ansicht auch von P. Walden entschieden vertreten.

[4]) Michael u. Hibbert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 1080 (1908).

Von Halban, der in seiner Habilitationsschrift[1]) das gesamte Material, welches gegen die Wislicenussche Theorie spricht, zusammenstellte, fand dann Michaels Befund auch für den Zerfall des Triäthylsulfinbromids bestätigt.

Vor einiger Zeit hat dann Dimroth[2]) seine früher aufgestellte Behauptung, die ja nur eine Modifikation der Walden-Wislicenusschen Theorie war, fallen lassen und kommt ebenfalls zu der Ansicht, dass keine von den genannten Beziehungen besteht. Nichtsdestoweniger hält Wislicenus[3]) in seiner jüngst erschienenen Arbeit über die Tautomerie des Formyldesoxybenzoins an seiner Theorie fest.

Ich habe nun den Zerfall der Xanthogensäure in den verschiedensten Lösungsmitteln studiert, um auch an diesem Fall die Gültigkeit respektive Ungültigkeit der Walden-Wislicenusschen Regel zu prüfen. Schon ein Blick auf die unten zusammengestellten Werte lässt erkennen, dass überhaupt kein Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Zerfallsgewindigkeit besteht.

Während sich die Konstanten in Alkohol, Äther, Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff rund wie **1000000 : 480 : 429 : 1** verhalten, ist das Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten gleich **26,1 : 4,35 : 36 : 2,58.**

Leider habe ich die Zerfallsgeschwindigkeit in Nitromethan nicht exakt bestimmen können, da es sich als unmöglich erwies, mit Jod in Gegenwart von Nitromethan, das sich bekanntlich in Wasser löst, zu titrieren. Es wäre ausserordentlich wichtig gewesen, wenigstens doch qualitativ festzustellen, von welcher Grössenordnung die Zerfallsgeschwindigkeit in diesem Lösungsmittel, dessen Dielektrizitätskonstante 46—56 ist, sein mag. Wenn die Wislicenussche Theorie richtig wäre, dann müsste die Xanthogensäure in Nitromethan noch schneller als in Alkohol und

[1]) H. von Halban, Habilitationsschrift, Würzburg (1909) S. 5.
[2]) O. Dimroth, Liebigs Ann. **370,** 127 (1910).
[3]) Wislicenus Liebigs Ann. **379,** 299 (1911).

Aceton zerfallen. Aus den Vorlesungsversuchen (cfr. S. 45) kann man nun tatsächlich einen Anhaltspunkt über die Grössenordnung der Zerfallsgeschwindigkeit in diesem Lösungsmittel bekommen. Da, wie dort beschrieben, die Xanthogensäure in Nitromethan bei Zimmertemperatur längere Zeit haltbar ist, in Aceton und Alkohol aber schon nach ein bis zwei Minuten zerfällt, kann man mit Gewissheit behaupten, dass auch für dieses Lösungsmittel die Wislicenussche Theorie nicht zutrifft.

Aus all den angeführten Beispielen, namentlich auch aus dem letztgenannten qualitativen Versuch, geht hervor, dass die Wislicenussche Theorie überhaupt in keiner Weise für den von mir untersuchten Fall zutrifft.

In der folgenden Tafel sind die Konstanten zum Teil mit Hilfe der Arrheniusschen Gleichung (vgl. S. 65) auf 25° und 0° umgerechnet. In Spalte II ist die Konstante in Schwefelkohlenstoff gleich eins gesetzt. Die anderen Werte sind dementsprechend umgerechnet. Und zwar habe ich für diese Umrechnung die Konstanten, die bei 0° gefunden, resp. für diese Temperatur berechnet sind, benutzt. Wie aus den Erörterungen auf Seite 30 und Seite 40 hervorgeht, war es aus experimentellen Gründen nicht möglich, die Temperaturabhängigkeit für Schwefelkohlenstoff und Alkohol zu bestimmen. Man muss also für Schwefelkohlenstoff oder Alkohol willkürlich einen Wert von A annehmen. Über die Temperaturabhängigkeit in Alkohol lässt sich vorerst nichts genaues voraussagen, obwohl angenommen werden darf, dass das A für Alkohol auch von ungefähr derselben Grösse wie das A des Acetons sein wird. Mit noch viel grösserer Wahrscheinlichkeit darf man aber annehmen, dass die Temperaturabhängigkeit in Schwefelkohlenstoff ungefähr gerade so gross, wie die in Benzol, Chloroform, Ligroin sein wird. Ich habe deshalb für Schwefelkohlenstoff ein A von 3000 genommen. Sollte selbst die Temperaturabhängigkeit im Schwefelkohlenstoff etwas anders sein, so kann es sich nur um geringe Abweichungen handeln.

Tabelle 101.

Lösungsmitteleinfluss.

	k 25°	k 0°	k 25°	Dielektrizitäts-konstante	A
Schwefelkohlenstoff	0,00000132	(0,000000154)	1,00	2,58	—
Ligroin (Hexan)	0,00000198	0,000000190	1,50	(1,88)	2500
Chloroform	0,00000480	0,00000054	3,64	5,00	2972
Benzol	0,0000068	0,00000080	5,15	5,29	3060
Nitrobenzol	0,000415	0,0000644	315	36	3543
Äther	0,00064	0,000074	485	4,35	3080
Aceton	0,0343	0,00324	25980	25	3199
Alkohol	(1,3)	0,143	1000000	26,1	—

In seiner Arbeit über die Zerfallsgeschwindigkeit des Triäthylsulfinbromids[1]) weist v. Halban darauf hin, dass in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ein grosser Unterschied zwischen den hydroxylhaltigen und hydroxylfreien Lösungsmitteln besteht. Auch beim Ammonsalzzerfall[2]) fand er dieselbe Erscheinung. Wie aus obiger Tafel ersichtlich ist, zerfallen bei dem von mir untersuchten Fall die Lösungsmittel ebenfalls in jene zwei grosse Klassen. In den hydroxylfreien mit Ausnahme des Acetons erfolgt der Zerfall sehr langsam, in den Alkoholen ausserordentlich schnell[3]). Bei v. Halban verhielten sich die Geschwindigkeiten gerade umgekehrt, der Zerfall war in ersteren sehr schnell, in letzteren sehr langsam. Aus den Resultaten dieser drei untersuchten Fälle ergibt sich dann folgendes:

„Es gibt chemische Reaktionen, welche in hydroxylfreien Lösungsmitteln langsam und in hydroxylhaltigen schnell verlaufen, und andererseits Reaktionen, bei denen die Geschwindigkeitsverhältnisse gerade umgekehrt sind."

Wenn man die Zerfallsgeschwindigkeit in Nitrobenzol und Aceton betrachtet, sieht man, dass der Zerfall in diesen beiden Lösungsmitteln ziemlich schnell vor sich geht. Berücksichtigt man nun eine Reihe von kinetischen Unter-

[1]) H. v. Halban, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 179 (1909).

[2]) H. v. Halban, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 719 (1911). Vgl. Dimroth.

[3]) Jedoch sei bemerkt, dass in Essigsäure auch der Zerfall ziemlich langsam geht. Vgl. Seite 46.

suchungen von Menschutkin[1]), Walden[1]), v. Halban[1]), Dimroth[1]) und Balcom[1]), so ergibt sich, dass diese beiden genannten Lösungsmittel eine ganz eigenartige Stellung einnehmen. Wie v. Halban schon hervorgehoben hat, verlaufen verschiedene Reaktionen, gleichgültig, welchem Typus sie angehören, in diesen beiden Lösungsmitteln stets schnell. Folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über das bisher vorliegende Material.

Zusammenstellung.

Menschutkin, Ammonsalzbildung: Aceton schnell.
Walden, Sulfinsalzbildung: Aceton schnell.
v. Halban, Sulfinsalzzerfall: Nitrobenzol schnell, Aceton desgleichen.
v. Halban, Ammonsalzzerfall: Aceton schnell, Nitrobenzol schnell.
Dimroth, Triazolumlagerung: Aceton schnell, Nitrobenzol desgleichen.
Bredig und Balcom, Kamphokarbonsäurezerfall: Aceton schnell.
Xanthogensäurezerfall: Aceton schnell, Nitrobenzol ziemlich schnell.

Ich möchte schliesslich noch mit einigen Worten auf die Grösse des Einflusses der verschiedenen Lösungsmittel eingehen. Wie aus Tabelle 101 hervorgeht, ist im Alkohol die Zerfallsgeschwindigkeit rund 1000000 mal grösser als in Schwefelkohlenstoff. Es liegt hier ein Effekt der verschiedenen Lösungsmittel vor, wie er bisher auch nicht annähernd für organische Lösungsmittel beobachtet worden ist. Zum Vergleich sei angeführt, dass der grösste bisher bekannte Einfluss organischer Lösungsmittel von Walden gefunden wurde. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten beträgt dort eins zu zehntausend. In dem von mir studierten Falle liegt jedenfalls ein Einfluss der Hydroxylgruppe vor, der von einer derartigen Grössen-

[1]) l. c. (P. 69).

ordnung ist, dass er ruhig als ein katalytischer bezeichnet werden kann. (Vgl. hierüber die Ausführungen auf Seite 55.)

Nachdem sich nun gezeigt hatte, dass Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante und Reaktionsgeschwindigkeit nicht bestehen, versuchte man auf andere Weise die Frage zu lösen.

Ein katalytischer Einfluss des Lösungsmittels liegt zweifellos vor, doch kann man nicht etwa sagen, dass die Beschleunigung durch gewisse Lösungsmittel nur eine Katalyse sei. Ein Katalysator darf bekanntlich das Gleichgewicht nicht verschieben.

Van't Hoff[1]) unternahm es nun, die beiden Einflüsse des Lösungsmittels, den gleichgewichtsverschiebenden und den katalytischen zu trennen. Dadurch, dass er die Löslichkeiten der reagierenden Stoffe einführt, kommt er auf Grund theoretischer Betrachtungen, die einen mathematisch begründeten Zusammenhang zwischen der Löslichkeit der reagierenden Stoffe und der Geschwindigkeit herstellen, zu folgendem Ergebnis:

Die gleichgewichtsverschiebende Wirkung des Lösungsmittels verschwindet dadurch aus der von ihm neu definierten Konstanten, dass er die gewöhnliche Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit der Löslichkeit der reagierenden Stoffe multipliziert. Die katalytische Wirkung des Lösungsmittels ist sodann bestimmt durch die Variation der mit der Löslichkeit der reagierenden Stoffe multiplizierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Von Halban[2]) hingegen fand später auf Grund analoger Betrachtungen, dass eine Definition auch in der Form theoretisch möglich ist, dass die katalytische Wirkung des Lösungsmittels definiert ist durch die Variation der durch die Löslichkeit der entstehenden Stoffe dividierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Hiermit wären dann die beiden Einflüsse von einander getrennt, und man hätte erwarten können, dass die nach

[1]) Van't Hoff, Vorlesungen I 108.

[2]) Vgl. H. v. Halban, Habilitationsschrift, Würzburg 1909 u. auch Zeitschr. f. phys. Chemie. **67**, 179 (1909).

der neuen Art berechneten Konstanten innerhalb enger Grenzen schwanken würden, oder aber, dass für alle untersuchten Reaktionen sich gleiche, einfache Beziehungen zu irgend welchen Eigenschaften des Lösungsmittels ergeben würden. Welche von den beiden Beziehungen, von van't Hoff oder die von von Halban abgeleitete, zu gelten habe, konnten nur neue Untersuchungen entscheiden. Es war hinfort nötig, nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln, sondern auch die Löslichkeiten der reagierenden resp. entstehenden Stoffe zu ermitteln. Mit Löslichkeiten ist, wie aus den theoretischen Ableitungen van't Hoffs und von Halbans hervorgeht, immer die Löslichkeit, bezogen auf die Gasphase, gemeint. Nun unterscheidet sich die Löslichkeit fester Stoffe von der Löslichkeit, bezogen auf die Gasphase, nur dadurch, dass sie den Dampfdruck des untersuchten Stoffes bei der betreffenden Temperatur als konstanten Faktor enthält, der hier weiter keine Rolle spielt.

Bei Flüssigkeiten jedoch, die mit den Lösungsmitteln vollkommen mischbar sind, ist es nötig Partialdruckbestimmungen auszuführen. Nähere Angaben und Ausführungen über diese Fragen resp. Methoden finden sich bei von Halban[1]) und Zawidzki[2]).

Von Halban glaubte auf Grund seiner und der Waldenschen Messungen, dass für den Zerfall des Triäthylsulfinbromids die von ihm aufgestellte Beziehung zutreffend sei, während Dimroth[3]) in seiner schon mehrmals zitierten Arbeit zeigte, dass die van't Hoffsche Beziehung für den von ihm studierten Fall gälte. Bugarszky[4]) hat sodann die Reaktion zwischen Brom und Methylalkohol untersucht und behauptet auf Grund seines ziemlich dürftigen Materials, dass für den von ihm bestimmten Fall die van't Hoffsche Beziehung stimme. Freundlich und

[1]) v. Halban, l. c.
[2]) Zawidzki Z. ph. Ch. **35**, 129.
[3]) O. Dimroth, Liebigs Ann. **370** 1271, (1910).
[4]) S. Bugarszky, Zeitschr. f. physik. Chemie. **71**, 705 (1909).

Richards[1]) haben dann kürzlich in ihrer Arbeit über die Umwandlung von ε-Chloramylamin in Piperidinchlorhydrat gefunden, dass für diese Reaktion überhaupt keine von beiden Beziehungen in Betracht kommt.

Es wäre natürlich von Interesse gewesen, den Zerfall einer höheren, festen Xanthogensäure zu verfolgen, und mit diesen Löslichkeitsbestimmungen auszuführen. Leider war es mir nicht möglich, eine bei Zimmertemperatur feste Xanthogensäure herzustellen. Da aber die untersuchte Äthylxanthogensäure zu wenig flüchtig ist, als dass man Partialdruckbestimmungen ausführen könnte, bin ich leider nur im Stande, qualitativ die beiden besprochenen Theorien zu prüfen. Da jedoch, wie schon erwähnt, die Geschwindigkeitsunterschiede in den untersuchten Lösungsmitteln ganz enorme sind, so ergeben sich, auch wenn man nur qualitativ vergleicht, entscheidende Resultate. Folgende Betrachtungen zeigen, dass für den untersuchten Fall überhaupt keine Beziehungen zwischen Löslichkeit und Reaktionsgeschwindigkeit bestehen.

I. Die Geschwindigkeiten in Schwefelkohlenstoff und Alkohol verhalten sich wie 1 : 1000000. Nun geht aber aus dem bisher vorliegenden Material hervor, dass die Partialdrucke zweier Flüssigkeiten über Gemischen mit verschiedenen anderen, nur wenig variieren, solange die betreffenden Flüssigkeiten miteinander vollkommen mischbar sind. Ich habe nun gefunden, dass ein Volumen Xanthogensäure mit einem Volumen Alkohol bei 0° noch vollkommen mischbar ist. Mit Schwefelkohlenstoff ist die Säure natürlich auch vollkommen mischbar. Wenn hier die van't Hoffschen oder von Halbanschen Beziehungen gelten sollten, käme man zu ganz undenkbaren Resultaten.

II. In einer Lösung von Alkohol in Benzol, die an Alkohol $^1/_{100}$ n ist, ist die Zerfallsgeschwindigkeit sechsmal so gross, als im reinen Benzol. Dann müssten nach der Löslichkeitstheorie die Partialdrucke vollkommen mischbarer Stoffe durch geringe Zusätze andere Stoffe ganz er-

[1]) Freundlich u. M. Richards, Ztschr. f. phys. Chem. **71**, 681, (1912).

heblich beeinflusst werden. Das widerspricht aber allen bisher bekannten Tatsachen.

III. In reinem Alkohol ist bei 0° die Zerfallsgeschwindigkeit gerade so gross wie in einer Alkohol-Wassermischung, welche 25% Wasser enthält. Alkohol ist aber mit Xanthogensäure bei 0° im Verhältnis 1 : 1 mischbar, in Wasser löst sich jedoch die Xanthogensäure nur wenig. Hier kann überhaupt keine Beziehung zur Löslichkeit bestehen.

Beziehungen zwischen Temperaturabhängigkeit und Lösungsmittel.

Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, ist die Temperaturabhängigkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden. Auch über diese Frage haben von Halban[1]) und besonders Trautz[1]) theoretische Erwägungen angestellt. Zu einer Entscheidung der dort erörterten Fragen ist der Xanthogensäurezerfall vorerst allerdings nicht brauchbar.

Wie nun aber aus den unten zusammengestellten Werten für das Arrheniussche A hervorgeht, liegt beim Xanthogensäurezerfall eine bisher noch nicht beobachtete Erscheinung vor. Die Temperaturabhängigkeit in den verschiedenen Alkohol-Benzolmischungen scheint von der Alkoholkonzentration abhängig zu sein.

Tabelle 102.

		A
reines Benzol		3080
Benzol-Alkohol	0,02 n	3020
Benzol- „ „	0,174 n	2184
Benzol- „ „	1 n	3060

Tabelle 103.

		A
reines Chloroform		3040
Chloroform-Alkohol	0,02 n	2810

Wenn diese Erscheinung an sich schon sehr interessant ist, so werden die Untersuchungen dadurch noch bemerkenswerter, dass die Kurve, welche die Temperaturabhängigkeit der Reaktion in Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration wiedergibt, durch ein Minimum geht.[2])

[1]) l. c.

[2]) Diese Tatsache legt die Vermutung nahe, dass die Temperaturabhängigkeit in reinem Alkokol ungefähr so gross wie all die der anderen Lösungsmittel sein wird.

Über diese seltsame Tatsache wird wohl dann erst Näheres ausgeführt werden können, wenn die Wärmetönung des Zerfalls in den verschiedenen Alkohol-Benzolmischungen gemessen ist. (Vgl. Trautz). Jedenfalls sind von diesen Untersuchungen in Verbindung mit der von mir konstatierten Tatsache, dass ein Temperaturminimum vorliegt, wichtige Aufschlüsse in theoretischer Beziehung zu erwarten.

Das Molekulargewicht der Xanthogensäure.

Über den Molekularzustand von Thiokarbonsäuren ist bisher noch nichts bekannt. Aus meinen Molekulargewichtsbestimmungen geht hervor, dass die Äthylxanthogensäure in organischen Lösungsmitteln ein normales Molekulargewicht hat. Man kann wohl jetzt schon, ehe weitere Untersuchungen über die Molekulargewichte homologer Xanthogensäure angestellt sind, aus dem erhaltenen Resultat folgern, dass in bemerkenswertem Gegensatze zu den Karbonsäuren die Thiokarbonsäuren in organischen Lösungsmiteln nicht assoziiert sind.

Dieses Resultat ist in sofern beachtenswert, als es nun nicht nötig ist, irgend welche Korrekturen an den erhaltenen Geschwindigkeiten vorzunehmen.

Zusammenfassung.

1. Der Zerfall der Xanthogensäure ist eine Reaktion erster Ordnung.

2. Wenn die Lösungen nicht sehr verdünnt sind, treten in Lösungsmitteln, in denen der Zerfall langsam erfolgt, systematische Abweichungen auf.

Die Konstanten erster Ordnung zeigen darum einen steigenden Gang. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Zeit, resp. dem Stadium des Zerfalls, hat die für eine autokatalytische Reaktion typische Form. Es wurde gezeigt, dass hier ein bisher nie beobachteter Fall, nämlich ein autokatalytischer Zerfall eines organischen Körpers in einem organischen Lösungsmittel vorliegt. Der entstehende Alkohol spielt die Rolle eines Katalysators. Der direkt ermittelte Reaktionsverlauf deckt sich völlig mit dem Verlauf, der sich theoretisch aus den unabhängig ermittelten Resultaten über die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Alkoholkonzentration ergibt.

3. Auf Grund theoretischer Erwägungen und praktischer Erfahrungen gelang es, die Xanthogensäure, die nach den Angaben der Literatur bei Zimmertemperatur schon nach wenigen Minuten explosionsartig zerfällt, für praktisch unbegrenzte Zeit haltbar zu machen.

4. Die Geschwindigkeit des Zerfalls wurde in 8 Lösungsmitteln exakt, in 6 Lösungsmitteln qualitativ bestimmt. Sie ist vom Lösungsmittel stärker abhängig als die Geschwindigkeiten aller bisher studierten Reaktionen.

Eine Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Dielektrizitätskonstante besteht nicht.

5. Ausser den Alkoholen beschleunigen auch anorganische und organische Säuren in organischen Lösungsmitteln den Zerfall.

6. Der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit ist relativ klein und entspricht exakt der Arrheniusschen Formel. Auch die Temperaturabhängigkeit wird durch kleine Alkoholzusätze auffallend stark beeinflusst.

7. Es wurde eine Methode gefunden, die es gestattet, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel durch einen Vorlesungsversuch zu demonstrieren.

8. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, dass die Xanthogensäure in organischen Lösungsmitteln nicht assoziiert ist.

Lebenslauf.

Ich, Alexander Kirsch, wurde am 22. Mai 1888 zu Erfurt als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Alexander Kirsch und seiner Ehefrau Helene Kirsch geboren und nach evangelischem Ritus getauft. In Erfurt besuchte ich von Ostern 1895 bis Ostern 1898 die Vorschule für höhere Lehranstalten und bezog dann daselbst das Kgl. Realgymnasium, welches ich nach neunjährigem Besuch mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich studierte dann in Freiburg von Ostern 1906 bis Ostern 1907 Zoologie, wandte mich jedoch dann dem Studium der Chemie zu. Im Sommersemester 1908 studierte ich in Jena und ging dann im folgenden Semester nach Würzburg. Hier legte ich am 26. XI. 1909 das anorganische, am 12. VII. 1910 das organische am 16. II. 1912 das physikalisch-chemische Verbandsexamen ab. Meine Doktorarbeit fertigte ich vom Wintersemester 1911/12 bis zum Wintersemester 1912/13 beim Privatdozenten für physikalische Chemie, Herrn Dr. v. Halban an.

Vorlesungen hörte ich in:

Freiburg bei Gattermann, Himstedt, Riesenfeld, Steinmann, Weissmann,

Jena bei Harms, Vongerichten, Wolff,

Würzburg bei Buchner, Wien, Manchot, Pauly, Reitzenstein, Rost, v. Weber, Harms, Emmert, v. Halban und Langheld.

Die mündliche Prüfung fand am 5. Juni 1913 statt.